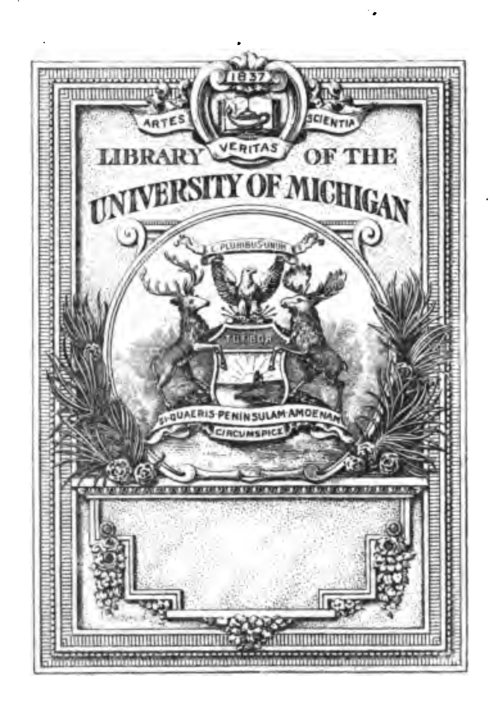

1837
ARTES
SCIENTIA
VERITAS
LIBRARY OF THE
UNIVERSITY OF MICHIGAN
E PLURIBUS UNUM
TUEBOR
SI QUAERIS PENINSULAM AMOENAM
CIRCUMSPICE

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

SEPTIÈME SÉRIE.

1895.

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE,

PAR

MM. BERTHELOT, PASTEUR, FRIEDEL,
MASCART.

SEPTIÈME SÉRIE. — TOME VI.

PARIS,
G. MASSON, ÉDITEUR,
LIBRAIRE DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE,
Boulevard Saint-Germain
(en face de l'École de Médecine).

IMPRIMERIE GAUTHIER-VILLARS ET FILS,
Quai des Grands-Augustins, 55.

1895

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

SUR LA THERMOCHIMIE DES ALCOOLS;

PAR M. BERTHELOT.

Les alcools sont des composés ternaires, oxygénés, caractérisés par leur aptitude à s'unir directement aux acides en formant des éthers. Au point de vue synthétique, les alcools peuvent être formés au moyen des alcools et des éléments de l'eau : soit par combinaison intégrale, ce qui arrive avec les carbures éthyléniques; soit par substitution à l'hydrogène, H^2, de l'eau, H^2O, ou de l'hydroxyle, HO, à l'hydrogène, H : ce qui revient au même. Nous aurons donc à définir d'abord la formation des alcools par substitution, au moyen des valeurs thermochimiques correspondantes; cela, s'il est possible, pour les diverses familles d'alcools primaires, secondaires et tertiaires, et pour les diverses classes d'alcools monovalents et polyvalents. Les phénols, groupe analogue aux alcools, donnent lieu à des définitions parallèles.

Quant à la synthèse des alcools par hydratation, c'est-à-dire par combinaison des éléments de l'eau (ou des hydracides et des oxacides) avec les carbures incomplets, tels que l'éthylène, elle a déjà été examinée dans le Mémoire relatif aux carbures d'hydrogène (ce Recueil, t. V, p. 546-549).

Nous envisagerons également l'homologie et l'isomérie

parmi les alcools et les phénols, de constitution semblable ou différente, et nous comparerons brièvement l'isomérie des corps à fonction différente : alcools, éthers, aldéhydes, acides.

Un autre paragraphe sera consacré aux dérivés caractéristiques des alcools, c'est-à-dire aux éthers obtenus au moyen des acides et des alcools, ainsi qu'aux conditions thermiques de leur formation.

Les dérivés basiques, comparables aux sels, ont été étudiés spécialement dans un autre Mémoire (ce Recueil, t. V, p. 176).

§ I. — Synthèse des alcools par substitution.

Un carbure d'hydrogène étant donné, on le change en alcool en remplaçant soit H^2 par H^2O, soit H par HO, ce qui est exactement la même chose; si ce n'est que la première réaction porte sur des corps réels, la seconde sur un résidu ou radical fictif, l'hydroxyle

$$\begin{cases} [1] \quad CH^2(H^2) + H^2O = CH^2(H^2O) + H^2, \\ [2] \quad CH^3(H) + HO = CH^3(HO) + H. \end{cases}$$

Au point de vue thermochimique, la première réaction seule est complètement définie. En effet, A étant la chaleur de formation du carbure, B celle de l'eau, C celle de l'alcool, la chaleur mise en jeu

$$X = C - (A + B).$$

Elle est toujours négative. Nous la prendrons parfois en signe contraire, pour la commodité des raisonnements. Ces quantités A, B, C doivent être données, autant que possible, pour un même état physique : état solide, liquide ou gazeux des corps réagissants et des produits. En effet, elles ne fournissent de données vraiment comparables que si tous les corps sont pris sous le même état physique : l'état

gazeux nécessairement, attendu que les chaleurs de fusion et de solidification de l'hydrogène sont inconnues. Mais on peut aussi, à titre de comparaison relative, se borner à envisager un seul corps comme gazeux dans le premier membre de l'équation [1], soit le carbure d'hydrogène, soit l'eau, lequel corps correspondra au gaz hydrogène du second membre; tandis que l'autre corps écrit dans le premier membre de l'équation sera pris comme solide, ou comme liquide, parallèlement avec l'état solide ou liquide de l'alcool exprimé dans le second membre.

Cependant il est souvent utile de discuter la substitution symbolique de l'hydroxyle à l'hydrogène. Ce radical fictif ne répondant à aucune valeur thermique définie ([1]), nous envisagerons seulement la différence C — A entre la chaleur de formation de l'alcool et du carbure d'hydrogène. Cette quantité C — A offre d'ailleurs une signification réelle, quoique distincte de celle qui exprimerait une substitution; car elle représente, en fait, la chaleur dégagée par la fixation d'un atome d'oxygène sur le carbure

$$CH^4 + O = CH^4O.$$

On a d'ailleurs : $C - A = B + X$. En d'autres termes, la somme des deux nombres $C - A$ et $-X$, c'est-à-dire

$$-X + C - A = B;$$

B représentant ici la chaleur de formation de l'eau.

1. *Alcools monovalents proprement dits; série forménique.*

Les Tableaux suivants sont calculés aux deux points de vue qui répondent aux équations [1] et [2] :

---

(1) A moins de le remplacer par une demi-molécule d'eau oxygénée: $\frac{1}{2}(H^2 + O^2)$ dégage $+23^{Cal},7$ à l'état dissous. Mais l'hydroxyle n'est pas la même chose que l'eau oxygénée.

[1] répondant à une réaction réalisable, au moins en principe;

[2] à une substitution symbolique, ou bien à une addition d'oxygène avec formation d'alcool.

Série normale. Carbures saturés gazeux. Alcools primaires monovalents (¹).

		— X [1]. Substitution de H^2O.		C — A [2]. Substitution de HO, ou fixation de O.	
Carbure.	Alcool.	Tous gazeux.	Alcool et eau liquides.	Tous gazeux.	Alcool liquide.
CH^4	CH^4O	+23,7	+26,1	+34,4	+42,8
C^2H^6	C^2H^6O	+21,6	+22,4	+36,5	+46,6
C^3H^8	C^3H^8O	+20,0	+20,9	+38,1	+48,1
C^4H^{10}	$C^4H^{10}O$	»	+18,5	»	+50,5
C^5H^{12} (²)....	$C^5H^{12}O$	+19,7	+19,9	+38,4	+49,1

1° La substitution de H^2O à H^2, [1], — tous corps gazeux, ou bien l'alcool et l'eau seuls liquides, — absorbe à peu près la même quantité de chaleur : ce qui résulte de la relation observée, d'après laquelle les chaleurs de vaporisation des cinq alcools envisagés sont à peu près les mêmes que celle de l'eau, dont leurs points d'ébullition sont d'ailleurs voisins (ce Recueil, t. IV, p. 134).

De même pour la substitution de HO à H, [2], l'écart entre les deux nombres calculés pour les deux états gazeux et liquide demeure voisin de 10^{Cal}, c'est-à-dire de la chaleur de vaporisation des alcools envisagés.

2° La substitution de H^2O à H^2, [1], absorbe en moyenne $21^{Cal},2$. Il semble cependant que l'on observe une progression lentement décroissante (en valeur absolue), à me-

(¹) $C + H^4 + O = CH^4O$ gaz + 53,3 ; liq. + 61,7,
$C^2 + H^6 + O = C^2H^6O$ » + 59,8 ; » + 69,9,
$C^3 + H^8 + O = C^3H^8O$ » + 68,6 ; » + 78,6,
$C^4 + H^{10} + O = C^4H^{10}O$ (iso) + » ; » + 85,5,
$C^5 + H^{12} + O = C^5H^{12}O$ (ferm.) + 80,9 ; » + 91,6.

(²) $C^5 + H^{12} = C^5H^{12}$ gaz, évalué à $+ 42^{Cal},5$.

sure que le poids moléculaire du carbure C^nH^{2n+2} devient plus considérable : soit à peu près

$$-X = +24^{Cal},7 - 1,0n,$$

pour l'état gazeux ; $+27,65 - 1,55n$, pour l'état liquide.

3° Au contraire, la substitution de HO à H, évaluée d'après l'équation [2], fournit des valeurs croissantes de $+34^{Cal},5$ à $+38^{Cal},4$ dans l'état gazeux : soit

$$+33^{Cal},4 + 1,0\,n.$$

Elles croissent de $+42,8$ à $+49,1$ dans l'état liquide : soit $+41,35 + 1,55n$.

Cette relation inverse, dans la marche des quantités exprimant la substitution de H^2O et la substitution de HO, résulte de ce que la seconde substitution se calcule, ainsi qu'il a été dit, en retranchant la valeur de la première d'une quantité constante, à savoir la chaleur de formation de l'eau : soit $+58^{Cal},1$ sous forme gazeuse ; $+69^{Cal},0$ sous forme liquide.

4° On peut tirer de ces chiffres une conclusion de quelque intérêt. En effet, la substitution qui change un carbure en alcool a, pour résultat définitif, l'addition d'un atome d'oxygène au carbure ; c'est-à-dire qu'elle est comparable, en tant que réaction, à la formation de l'eau au moyen de l'hydrogène. On a donc, pour un même état des produits :

$CH^4 + O = CH^4O$	dégage	$53,3 - 18,9 = +34,4$ (gaz);	$+42,8$ liq.
$H^2 + O = H^2O$	»	$+58,1$ »	; $+69,0$ liq.

La substitution ainsi envisagée devient une synthèse.

5° Or, on remarquera que la chaleur dégagée dans la formation de l'alcool méthylique est moindre de

$$+58,1 - 34,4 = +23^{Cal},7 \text{ en valeur absolue}$$

que la chaleur de formation de l'eau, pour l'état gazeux. Elle lui est inférieure de $69,0 - 42,8 = +26^{Cal},2$ pour l'état liquide. Cet écart est attribuable en partie à ce que l'hydrogène, en s'unissant au carbure, a déjà perdu une

partie de l'énergie répondant à son union avec l'oxygène; le surplus restant disponible pour la formation ultérieure et définitive d'une molécule d'eau, H^2O, aux dépens de l'alcool méthylique. Cette hypothèse, si elle n'est pas tout à fait exacte, traduit du moins le sens des phénomènes.

6° Observons que l'énergie disponible, ainsi évaluée, va en diminuant, à mesure qu'on s'élève dans la série des alcools normaux homologues. En effet,

$$C^2H^6 + O = C^2H^6O\,(\text{gaz}) + 36{,}5\ ;\ (\text{liq.}) + 46{,}6,$$
$$C^5H^{12} + O = C^5H^{12}O\,(\text{gaz}) + 38{,}4\ ;\ (\text{liq.}) + 49{,}1.$$

Par suite, l'énergie restée disponible après la formation de l'alcool éthylique gazeux, calculée par la même hypothèse que plus haut, d'après la chaleur de formation de l'eau gazeuse, se trouverait réduite à $+ 21^{\text{Cal}},6$; après la formation de l'alcool liquide, on aurait $+ 22^{\text{Cal}},4$.

Dans la formation de l'alcool amylique gazeux, on aurait : +19,7; mais cet alcool (et l'eau) étant liquides : +19,0.

2. *Autres séries. Alcools monovalents.*

Venons à la formation des alcools des autres séries de carbures par substitution. Voici les seuls exemples connus (¹) :

Carbure.	Alcool.	— X [1]. Substitution de H^2O. Alcool et eau liq.	C — A [2]. Substitution de HO ou fixation de O. Alcool liq.
C^3H^6 (propylène gaz)..	C^3H^6O (alc. allylique)....	+12,4	+56,6
C^7H^8 (toluène gaz)......	C^7H^8O (alc. benzylique)..	+22,8	+46,2

(¹) Alcool allylique...... $C^3 + H^6 + O = C^3H^6O$ liq. +47,2
Éthylvinylcarbinol... $C^5 + H^{10} + O = C^5H^{10}O$ liq. +63,3
Alcool benzylique.... $C^7 + H^8 + O = C^7H^8O$ liq. +40,8
Allyldipropylcarbinol. $C^{10} + H^{20} + O = C^{10}H^{20}O$ liq. +83,1

Ces données sont trop peu nombreuses pour que l'on puisse faire autre chose que signaler les problèmes, qui résultent de leur comparaison entre elles et avec les alcools forméniques.

Cependant on remarquera que les valeurs de X et de C — A sont à peu près les mêmes pour l'alcool benzylique que pour les alcools méthylique et surtout éthylique : ce qui est conforme aux analogies, lesquelles tendent à rapprocher l'éthane : $CH^3 - CH^3$ du toluène : $C^6H^5 - CH^3$.

Le propylène, carbure incomplet du premier ordre, donne, au contraire, une valeur inférieure de 10^{Cal} pour X à l'éthane; de $8^{Cal},5$ au propane; C — A étant par conséquent supérieur ici de cette quantité aux carbures forméniques. On y reviendra tout à l'heure.

3. *Alcools secondaires et tertiaires.*

La formation de ces alcools par substitution ne peut être examinée à fond, faute de données thermiques. On observera seulement que les carbures saturés isomères ont sensiblement la même chaleur de formation et que cette similitude se retrouve dans les alcools secondaires et tertiaires qui en dérivent, lorsqu'on les compare aux alcools primaires. Ainsi, par exemple,

Alcool propylique normal :	$C^3 + H^8 + O = C^3H^8O$ liq. : $+78^{Cal},6$	
Alcool isopropylique (secondaire).	D'après la combustion : +80,6 D'après la transformation de C^3H^6 par voie humide...... +76,5	Moy. +78,5
Alcool isobutylique (primaire)...	$C^4 + H^{10} + O = C^4H^{10}O$ liq. : + 85,5	
Triméthylcarbinol (tertiaire).....	$C^4H^{10}O$ sol. : +89,4; liq. 89,4 — S (1)	

Il y a ici presque identité de chaleur de formation entre les alcools primaires, secondaires et tertiaires, isomériques. Par conséquent, la formation de ces alcools primaires,

(1) La chaleur de solidification S étant voisine de 3^{Cal} ou 4^{Cal}.

secondaires et tertiaires, depuis les mêmes carbures fondamentaux, tels que C^3H^8 ou C^4H^{10}, dégage des quantités de chaleur presque identiques.

Cependant on a trouvé, d'autre part, d'après les chaleurs de combustion,

Alcool amylique (ferment., primaire) $C^5 + H^{12} + O$
$= C^5H^{12}O$ gaz : $+80,9$; liq. .... $+91,6$
Diméthyléthylcarbinol (tertiaire) gaz. : $+87,5$ liq.... $+97,0$

Mais ce dernier était-il pur? Ou bien y a-t-il là l'indice d'une différence, tenant à la constitution spéciale du dernier alcool? Il faudrait des déterminations analogues plus nombreuses pour vider la question.

Disons encore que l'alcool caprylique (secondaire) $C^8H^{18}O$:

$$C^8 + H^{18} + O = C^8H^{18}O \text{ liq.} : +113,3$$

possède une chaleur de formation qui répond à peu près à celle de l'alcool octylique primaire; soit, d'après le calcul : $55,1 + 7,3 \times 8 = +113^{Cal},5$. La chaleur de formation des deux alcools depuis un même carbure, tel que l'octane, C^8H^{18}, serait donc ici la même, ou à peu près.

4. *Alcools des séries non saturées* (1).

On a signalé plus haut l'alcool allylique, primaire, qui va être rappelé. Les autres, pour lesquels on connaît la chaleur de formation, sont des alcools tertiaires. Le calcul indique, en supposant que le propylène, l'amylène ordinaire et le diamylène correspondant soient les vrais générateurs :

---

(1)

$C^5 + H^{10} + O$	$= C^5H^{10}O$	(éthylvinylcarbinol) liq.	$+63,3$
$C^6 + H^{12} + O$	$= C^6H^{12}O$	(allyldiméthylcarb.) liq.	$+65,8$
$C^{13} + H^{12} + O$	$= C^{13}H^{12}O$	(diphénylcarbinol) sol..	$+23,9$
$C^{19} + H^{16} + O$	$= C^{19}H^{16}O$	(triphénylcarbinol) sol.	$+1,9$
$C^{13} + H^{12}$	$= C^{13}H^{12}$	(diphénylméthane) sol.	$-15,8$
$C^{19} + H^{16}$	$= C^{19}H^{16}$	(triphénylméthane) sol.	$-36,7$

C^3H^6 gaz + O = C^3H^6O alcool allylique liq....... + 56,6

C^5H^{10} (amylène) liq. + O
= $C^5H^{10}O$ (éthylvinylcarbinol, tertiaire) liq.... + 51,2
C^5H^{10} (amylène) gaz + O
= $C^5H^{10}O$ (éthylvinylcarbinol, tertiaire) liq.... + 56,0

$C^{10}H^{20}$ (diamylène) liq. + O
= $C^{10}H^{20}O$ (allyldipropylcarbinol, tertiaire) liq. + 46,3
$C^{10}H^{20}$ (diamylène) gaz + O
= $C^{10}H^{20}O$ (allyldipropylcarbinol, tertiaire) liq. + 53,2

Ainsi les nombres C — A, calculés depuis le carbure gazeux, sont + 56,6; + 56,0; + 53,2.

L'alcool $C^6H^{12}O$ (allyldiméthylcarbinol), dont la chaleur de formation diffère de $2^{Cal},5$ seulement de celle de l'alcool $C^5H^{10}O$, fournirait aussi une chaleur de formation voisine de 53^{Cal}; depuis le carbure C^6H^{12}, calculé par analogie. Mais la chaleur de formation de ce dernier par les éléments n'a pas été mesurée directement.

1° D'après ces valeurs, les chaleurs de production de ces alcools à molécule incomplète, c'est-à-dire non saturée, par addition d'oxygène aux carbures générateurs (substitution hydroxylée), présentent des valeurs voisines entre elles.

2° En outre, ces valeurs sont supérieures de 7^{Cal} à 8^{Cal} à celles des alcools dérivés des carbures saturés. En effet, l'alcool $C^5H^{12}O$ liquide, engendré par une addition d'oxygène au carbure C^5H^{12} gazeux, dégagerait + $49^{Cal},1$; tandis que l'alcool $C^5H^{10}O$ liquide, engendré semblablement par une addition d'oxygène au carbure C^5H^{10} gazeux, dégage + 56,0. Un excès semblable existe pour l'alcool allylique, comparé à l'alcool propylique.

3° Il semble donc que la molécule d'un carbure non saturé perde une dose d'énergie un peu plus grande que celle d'un carbure saturé, renfermant le même nombre d'atomes de carbone, lorsque ces deux carbures forment des alcools par addition d'oxygène. Cependant on sait qu'une telle molécule alcoolique offre encore, au même titre que le carbure, les caractères d'un composé incomplet.

4° Relevons enfin les valeurs suivantes, qui se rappor-

tent à des séries bien plus condensées et plus complexes :

$C^{13}H^{12}$ (diphénylméthane) sol. + O
= $C^{13}H^{12}O$ sol. (tertiaire)......... + 39,7
$C^{19}H^{16}$ (triphénylméthane) sol. + O
= $C^{19}H^{16}O$ sol. (tertiaire)......... + 38,6

Ces deux valeurs, qui concernent des alcools tertiaires de la série benzénique, sont presque égales entre elles ; mais elles sont notablement plus faibles que celles des alcools précédents. Observons toutefois qu'elles se rapprocheraient de la valeur $+ 50^{Cal}$ (ou plutôt $+ 50^{Cal} - S$) qui est plus voisine, si l'on pouvait tenir compte des chaleurs de vaporisation et de fusion des carbures d'hydrogène : ce qui serait nécessaire pour rendre les chiffres plus comparables.

Pour tirer des chiffres ainsi observés des déductions plus étroites, il est indispensable de posséder des données thermiques beaucoup plus multipliées.

5. *Alcools dérivés des carbures cycliques.*

En effet, on rencontre dans cet ordre d'études des écarts bien plus grands entre les chaleurs de formation des alcools isomères, quand on compare des alcools de constitution décidément différente, tels que ceux que je vais citer.

Ainsi la chaleur de formation du menthol (alcool secondaire) est égale à

$$C^{20} + H^{20} + O = C^{10}H^{20}O \text{ sol.} + 123^{Cal},0; \text{ liq.} + 120^{Cal},1;$$

c'est-à-dire qu'elle surpasse de 37^{Cal} celle de son isomère, l'allylpropylcarbinol ($+ 83^{Cal}$,1 liq.).

Mais le menthol se rattache à une série cyclique, dont la liaison caractéristique accroît la chaleur de formation du carbure générateur et, par conséquent, celle de l'alcool qui en dérive ; attendu qu'elle équivaut à une sorte de condensation, ou contraction interne, accomplie avec perte d'énergie, de même que la combinaison proprement dite (1).

(1) Ce Recueil, t. V, p. 509, 524, etc.

La différence entre l'hexaméthylène normal et l'hexaméthylène cyclique, notamment, a été évaluée à + 34^{Cal} (ce Recueil, t. V, p. 532) : ce qui se rapproche fort des 37^{Cal} indiquées plus haut.

Nous aurions au contraire des résultats plus rapprochés de ceux de la série forménique, en calculant la formation de l'alcool campholique à partir du menthène, c'est-à-dire d'un carbure cyclique correspondant à cet alcool, quoique d'une structure un peu différente (1) :

$$C^{10}H^{18}\text{ (liquide)} + O = C^{10}H^{18}O\text{ (solide, inactif)} : +47^{Cal},0.$$

Le chiffre 47,0 devrait être diminué de 3 ou 4^{Cal}, pour rétablir la similitude des états physiques, en tenant compte de la chaleur de solidification de l'alcool. Mais si l'on rapportait la réaction au carbure gazeux, afin de la rendre comparable à celle des Tableaux précédents, ce chiffre deviendrait au contraire un peu supérieur à + 50^{Cal} : ce qui le rapprocherait de la valeur relative aux alcools normaux. En tous cas, il demeure voisin de la chaleur de formation d'un alcool $C^{10}H^{20}O$, qui dériverait du diamylène, et qui renfermerait le même nombre d'atomes de carbone. Il l'est également de la production du menthol, $C^{10}H^{20}O$, en le supposant dérivé de l'hydrure de terpilène, $C^{10}H^{20}$, autre carbure cyclique.

6. *Phénols monovalents.*

Il importe d'examiner à part la formation des phénols (2),

---

(1) $C^{10} + H^{18} = C^{10}H^{18}$ (menthène) liq. .... + 40,9
$C^{10} + H^{18}O = C^{10}H^{18}O$ sol. inactif........ + 87,9

(2) $C^{6} + H^{6} + O = C^{6}H^{6}O$ liq. + 34,5; sol............ + 36,8
$C^{7} + H^{8} + O = C^{7}H^{8}O$ sol. (ortho)............... + 56,3
— — (méta)............... + 55,1
— — (para); liq. + 52,9; sol. + 55,7
$C^{8} + H^{10} + O = C^{8}H^{10}O$ sol. (ortho)............... + 64,0
— — (méta)............... + 61,9
— — (para)............... + 63,8
$C^{9} + H^{12} + O = C^{9}H^{12}O$ sol........................ + 71,2
(Pseudocuménol).
$C^{10} + H^{14} + O = C^{10}H^{14}O$ sol........................ + 76,0
(Thymol).

classe spéciale d'alcools, engendrés aussi au moyen des carbures benzéniques par substitution, en vertu de formules similaires à celles des alcools proprement dits.

Malheureusement, la comparabilité des états physiques est ici plus difficile à réaliser rigoureusement; faute de données complètes, relatives aux chaleurs de vaporisation et de fusion de la plupart des carbures et des phénols que nous allons passer en revue. C'est pourquoi je présenterai plusieurs modes de calculs différents, disposés de façon à rétablir la similitude d'états physiques entre les différents groupes de corps correspondants.

A cet égard, j'observerai d'abord que la chaleur de vaporisation des phénols étant inconnue, l'état de l'hydrogène seul peut être pris comme corrélatif de l'état physique du carbure gazeux, dans l'équation [1]; toutes les fois du moins que la chaleur de formation du carbure est connue pour l'état gazeux. L'eau alors sera envisagée, dans nos calculs, comme liquide ou solide, selon que le phénol sera lui-même liquide ou solide.

On peut aussi envisager le phénol et le carbure sous un même état physique, liquide ou solide, en compensant par l'état gazeux de l'eau celui de l'hydrogène gazeux.

Cela fait, en définitive, quatre modes distincts de comparaison, modes utiles à mettre tous les quatre en évidence pour le phénol ordinaire et la benzine; attendu qu'un seul de ces modes de comparaison, — tantôt l'un, tantôt l'autre, — demeure applicable à la plupart des autres phénols. Ces quatre modes d'ailleurs concernent seulement l'équation [1].

Quant à l'équation [2], où l'on n'envisage plus que deux corps, il n'existe que deux modes de comparaison, ceux pour lesquels le phénol et le carbure offrent un même état physique : la transformation comprend alors dans tous les cas la fixation d'un atome d'oxygène gazeux sur le carbure.

Voici le Tableau calculé d'après les faits observés :

Phénols monovalents. — X [1].

		Substitution de H^2O.				C-A [2]. Fixation de O.	
		Phénol liq. eau gaz.	Phénol liq. eau liq.	Phénol sol. eau gaz.	Phénol sol. eau sol.	Phénol liq.	Phénol sol.
C^6H^6 gaz.	C^6H^6O..........	»	+ 23,2	»	+ 22,3	»	+ 48,1
C^6H^6 liq.	—	+ 19,5	»	(+ 17,2)	(+ 29,5)	+ 38,6	+ 40,9
C^6H^6 sol.	—	»	»	+ 19,5	»	»	+ 38,6
C^7H^8 gaz.	C^7H^8O sol. (ortho)	»	»	»	+ 8,7	»	+ 61,7
—	— (méta).	»	»	»	+ 9,9	»	+ 60,5
—	— (para).	»	+ 10,8	»	+ 9,3	»	+ 61,1
C^7H^8 liq.	C^7H^8O sol. (ortho)	»	»	(+ 4,1)	(+ 16,4)	»	+ 54,0
—	— (méta).	»	»	(+ 5,3) (1)	(+ 17,6) (1)	»	+ 52,8
—	— (para).	+ 7,6	»	(+ 4,7)	(+ 16,0)	+ 50,5	+ 53,4
C^8H^{10} gaz (ortho).	$C^8H^{10}O$ sol. (ortho)	»	»	»	+ 13,2	»	+ 57,2
C^8H^{10} liq. (ortho).	$C^8H^{10}O$ sol. (ortho)	»	»	(+ 9,3)	(+ 21,6)	»	+ 48,8
— (méta).	— (méta).	»	»	(+ 11,3) (1)	(+ 23,6) (1)	»	+ 46,8
— (para).	— (para).	»	»	(+ 9,8)	(+ 22,1)	»	+ 48,3
$C^{10}H^{14}$ (propyltol. normal) liq.	$C^{10}H^{14}O$ (thymol) sol.	»	»	(+ 1,8) (1)	(+ 12,9) (1)	»	+ 56,1

(1) Il faudrait diminuer ces chiffres de la chaleur de solidification inconnue du carbure, pour les rendre comparables.

En effet, les chiffres entre parenthèses ne répondent pas à des états correspondants, pour un corps du premier membre de l'équation génératrice [1], comparé à un corps du second membre. Cependant il a paru utile de les donner, parce que la formation de certains phénols ne peut être comparée à celle du phénol normal que pour les états qui sont exprimés par ces chiffres.

Examinons ce tableau.

1° La fixation d'un atome d'oxygène sur les trois premiers carbures gazeux, avec production de phénols solides, dégage respectivement $+48^{Cal},1$; $+61,7$; $+57,2$. Il y a un écart notable, surtout pour le premier terme de la série, comme il arrive souvent. Ces nombres ne s'éloignent d'ailleurs pas beaucoup de ceux observés dans la transformation des carbures forméniques en alcools liquides : soit $+43,5$ à $+51,1$; chiffres auxquels il faudrait ajouter 3 à 4^{Cal} pour tenir compte de la chaleur de solidification des phénols. Cependant ils seraient, même alors, un peu plus faibles pour les alcools que pour les phénols.

2° C'est ce que l'on voit mieux, en comparant l'alcool benzylique aux phénols isomères. La formation de l'alcool benzylique (à l'état liquide), au moyen du toluène gazeux, dégage $+46^{Cal},2$, chiffre que la solidification de cet alcool porterait vers $+50^{Cal}$; valeur fort inférieure aux $61^{Cal},7$ observées avec l'orthocrésol.

La formation des phénols par une réaction similaire, au moyen du même carbure d'hydrogène, dégage donc plus de chaleur que celle des alcools isomériques; circonstance corrélative de leur caractère acide plus prononcé. Nous retrouverons tout à l'heure cette relation dans l'étude des phénols polyvalents.

3° En sens inverse, la substitution de l'hydrogène, H^2, aux éléments de l'eau, H^2O, dégage plus de chaleur pour la benzine que pour ses homologues supérieurs, pris sous le même état physique bien entendu. Mais on n'observe pas à cet égard de relation régulière entre le toluène, le xylène et le propyltoluène. Ce dernier carbure d'ailleurs n'est pas le véritable homologue des précédents.

4° Le toluène, c'est-à-dire un même carbure d'hydrogène, engendre les trois crésylols isomères, ortho, para, méta, avec des dégagements de chaleur fort voisins, et

dont la différence ne s'écarte pas des erreurs d'expérience sur les chaleurs de combustion.

5° Pour les xylènes, on doit comparer chaque xylénol isomérique au carbure de même constitution : les écarts sont également minimes et incertains.

7. *Alcools polyvalents.*

Dans la formation des alcools polyvalents : 2, 3, 4, 5, 6 molécules d'hydrogène, H^2, d'un carbure se trouvent remplacées par 2, 3, 4, 5, 6 molécules d'eau, H^2O ; ou, ce qui revient au même, 2, 3, 4, 5, 6 atomes d'hydrogène, H, par un nombre égal d'équivalents d'hydroxyle HO. En fait, cette substitution revient à ajouter 2, 3, 4, 5, 6 atomes d'oxygène O à la formule d'un carbure.

Je me bornerai à faire le calcul de la chaleur dégagée par cette dernière addition : ce qui revient à évaluer seulement la quantité C — A de l'équation [2]. Je rappellerai d'ailleurs que la quantité — X, qui répond à l'équation réelle de la réaction [1], est complémentaire et s'obtient en retranchant la quantité C — A de la chaleur de formation de l'eau, celle-ci étant prise dans l'état gazeux, ou liquide, suivant le mode de comparaison adopté. J'ai signalé le rôle de cette quantité — X dans les pages qui précèdent (p. 6 et 9) : je n'y reviendrai pas, pour ne pas trop compliquer les déductions.

Voici les données connues, relativement aux alcools polyvalents [1], envisagés comme solides ou liquides. Ce

---

(1) $C^2 + H^6 + O^2 = C^2H^6O^2$ glycol liq .... +112,3
$C^3 + H^8 + O^2 = C^3H^8O^2$ glycol normal liq .... +127,7
» » iso liq .... +122,7
$C^3 + H^8 + O^3 = C^3H^8O^3$ glycérine liq .... +161,7
» » sol .... +165,6
$C^4 + H^{10} + O^4 = C^4H^{10}O^4$ érythrite sol .... +219,7
$C^5 + H^{12} + O^4 = C^5H^{12}O^4$ pentérythrite sol .... +221,2
$C^5 + H^{12} + O^5 = C^5H^{12}O^5$ arabitol sol .... +273,5
$C^6 + H^{14} + O^6 = C^6H^{14}O^6$ mannite sol .... +320,3
» dulcite sol .... +319,4

(Voir la suite de la note à la page suiv.)

sont les seuls états pour lesquels nous possédions des mesures; car on n'a mesuré la chaleur de vaporisation d'aucun d'eux. Nous rappellerons en tête de chaque groupe le chef de file monovalent, pour faciliter les comparaisons.

Tableau relatif aux alcools polyvalents dérivés des carbures saturés normaux.

	État liquide de l'alcool.	État solide.
C^2H^6 gaz + O gaz = C^2H^6O.	+ 46,6	»
$C^2H^6 + O^2 = C^2H^6O^2$......	+ 89,0 ou +44,5 × 2	»
C^3H^8 gaz + O gaz = C^3H^8O.	+ 48,1	»
$C^3H^8 + O^2 = C^3H^8O^2$......	+ 97,2 ou +48,6 × 2	»
$C^3H^8 + O^2 = C^3H^8O^2$ iso...	+ 92,2 ou +46,1 × 2	»
$C^3H^8 + O^3 = C^3H^8O^3$......	+131,2 ou +43,7 × 3	+135,1 ou +44,8 × 3
C^4H^{10} gaz + O = $C^4H^{10}O$...	+ 49,5	»
$C^4H^{10} + O^4 = C^4H^{10}O^4$.....	»	+184,7 ou +46,2 × 4
C^5H^{12} gaz (1) + O = $C^5H^{12}O$.	+ 49,4	»
$C^5H^{12} + O^4$ = $C^5H^{12}O^4$ (pentérythrite).	»	+178,7 ou +44,7 × 4
$C^5H^{12} + O^5$ = $C^5H^{12}O^5$ (arabitol)....	»	+231,5 ou +46,3 × 5
C^6H^{14} gaz + O^2 = $C^6H^{14}O^2$ pinacone (alcool secondaire)	»	+101,2 ou +50,6 × 2
C^6H^{14} gaz + O^6 = $C^6H^{14}O^6$ mannite......	»	+270,4 ou +45,1 × 6
C^6H^{14} gaz + O^6 = $C^6H^{14}O^6$ dulcite.......	»	+269,5 ou +44,9 × 6
C^7H^{16} gaz (2) + O^7 = $C^7H^{16}O^7$ glucoheptite..	»	+318,4 ou +45,5 × 7

(Suite de la note de la page précédente.)

$C^6 + H^{12} + O^5 = C^6H^{12}O^5$ quercite sol................	+269,4
» rhamnose sol..............	+261,3
« fucose sol................	+267,6
$C^6 + H^{12} + O^6 = C^6H^{12}O^6$ inosite sol. inactive........	+313,3
» » droite et gauche.	+316,2
» » neutre..........	+318,0
» sorbine sol................	+311,2
$C^7 + H^{16} + O^7 = C^7H^{16}O^7$ glucoheptite sol............	+370,9
$C^6 + H^{14} + O^2 = C^6H^{14}O^2$ pinacone sol..............	+151,1
$C^{10} + H^{20} + O^2 + C^{10}H^{20}O^2$ terpine sol................	+176,3

(1) On admet $C^5 + H^{12} = C^5H^{12}$ gaz... +42,5 environ.

(2) Evalué... +52,5.

1° On voit que chaque atome d'oxygène fixé sur un carbure gazeux de la série saturée, pour former un alcool, dégage un nombre à peu près constant et voisin de 45^{Cal}, quelle que soit la valence de l'alcool.

La pinacone, alcool secondaire, donne un excès comparable à celui du propylglycol normal (ce dernier fournissant +97,2 à l'état liquide, c'est-à-dire 101 environ à l'état solide).

2° Cependant, en y regardant de plus près, on reconnaît que le premier atome d'oxygène dégage un peu plus de chaleur que les autres. La différence s'accuse surtout, si l'on tient compte de la chaleur de solidification de la plupart des alcools polyatomiques, opposés aux alcools monovalents liquides.

La glycérine est le seul alcool de cet ordre, pour lequel on puisse faire la comparaison sous les deux états : sa solidification accroît d'une calorie environ la chaleur de formation liquide, pour chaque atome d'oxygène fixé.

3° Une remarque essentielle trouve ici sa place. Nous avons, dans les cas actuels, un changement d'état physique non compensé, celui du carbure gazeux. On comprend dès lors que l'influence thermique de sa transformation en liquide (ou en solide) s'ajoute au phénomène. Cette influence doit s'exercer surtout et tout d'abord sur la formation de l'alcool monovalent.

4° En fait, le carbure

$C^2H^6 + O$ dégage...	+46,6	
et le 2ᵉ O..........	+42,4	
$C^3H^8 + O$..........	+48,1	
le 2ᵉ O..........	+49,1 (?)	ou +44,1 (¹)
le 3ᵉ O..........	+34,0	ou +39,0

Sauf une anomalie pour le propylglycol normal, on observe ici la décroissance prévue.

5° Examinons maintenant les alcools polyatomiques dé-

(¹) Selon que l'on envisage le propylglycol normal ou iso.

rivés des séries non saturées, ou plutôt cycliques; car c'est à cet ordre que se rapportent la plupart des formations qui vont être signalées.

Tableau relatif aux alcools polyvalents dérivés des carbures cycliques.

C^6H^{12} gaz (¹) + O^5		
= $C^6H^{12}O^5$ quercite sol..........	+230,4	ou +46,1 × 5
C^6H^{12} gaz + O^5		
= $C^6H^{12}O^5$ rhamnose sol.........	+222	ou +44,4 × 5
C^6H^{12} gaz + O^6		
= $C^6H^{12}O^6$ Inosite sol. (inact.)...	+274	ou +45,7 × 6
C^6H^{12} gaz + O^6		
= $C^6H^{12}O^6$ sorbine sol...........	+272,2	ou +45,4 × 6

La valeur moyenne qui répond à la fixation alcoolique de chaque atome d'oxygène (ou à la substitution de H par HO) est sensiblement la même que pour les carbures saturés normaux.

Il existe un autre alcool diatomique secondaire, la terpine cristallisée, $C^{10}H^{20}O^2$, alcool qui se trouve en dehors des cadres précédents. Cependant il se rattache en principe à un carbure cyclique $C^{10}H^{20}$, l'hydrure de terpilène, dont la chaleur de formation n'a pas été mesurée. Peut-être n'est-il pas inutile de rechercher la relation thermique entre ce carbure et la terpine, qui pourrait être calculée d'après les analogies précédentes. Or la chaleur de formation de la terpine par les éléments est $+176^{Cal},3$. En retranchant la chaleur de combinaison avec O^2, la plus forte qui ait été trouvée plus haut, soit 101^{Cal} pour la pinacone, il resterait $+75^{Cal}$ environ, chiffre qui représenterait la chaleur de formation par les éléments de l'hydrure de terpilène gazeux; soit $+82^{Cal}$ environ, si ce carbure est ramené à l'état liquide. La valeur ainsi calculée

(¹) On admet que l'isomère cyclique qui intervient ici serait l'hexahydrobenzol, dont la formation par les éléments dégage : +46,6 liq., c'est-à-dire : $+39^{Cal}$ environ, à l'état gazeux.

est conforme aux probabilités; car elle peut être rapprochée de celle d'un hexahydrure de tétraméthylbenzine, soit $32 + 48 = + 80$. Cependant, si le calcul était fait en prenant comme point de départ les propyltoluènes, on aurait seulement : $16 + 48 = + 64$ (t. V, p. 513).

6° Observons qu'entre le menthol, $C^{10}H^{20}O$, et la terpine, $C^{10}H^{20}O^2$, alcools solides que l'on peut dériver tous deux d'un carbure cyclique, tel que $C^{10}H^{20}$, la différence des chaleurs de réaction, qui répond à la fixation d'un atome d'oxygène, soit $+53^{Cal},3$, est à peu près normale, quoique un peu forte.

7° Les relations qui existent entre les alcools polyvalents peuvent être présentées sous une forme un peu différente, dont il convient de dire maintenant quelques mots.

Entre l'alcool méthylique et le glycol, la différence des formules est représentée par les rapports atomiques

$$C^2H^6O^2 - CH^4O = CH^2O,$$

et la différence des chaleurs de formation (état liquide) par $+ 49^{Cal},9$.

Entre le propylglycol normal et l'alcool éthylique, liquides, cette dernière différence est $+57^{Cal},8$; on a pour les alcools isopropyliques $+52^{Cal},8$.

Entre le glycol, $C^2H^6O^2$, et la glycérine, $C^3H^8O^3$ (liquides) : $+ 49^{Cal},4$.

Entre la glycérine solide, $C^3H^8O^3$, et l'érythrite, $C^4H^{10}O^4$, solide : $+ 54^{Cal},1$.

Entre l'érythrite, $C^4H^{10}O^4$, et l'arabitose, $C^5H^{12}O^5$, solide : $+ 51^{Cal},3$.

Entre l'arabitose, $C^5H^{12}O^5$, et la mannite, $C^6H^{14}O^6$, solide : $+ 50^{Cal},9$.

Entre la mannite, $C^6H^{14}O^6$, et la glucoheptite, $C^7H^6O^7$, solide : $+ 50^{Cal},6$.

La différence moyenne est $+ 52^{Cal}$ environ.

8. *Sucres.*

C'est ici le lieu de parler des relations thermiques existant entre les sucres, composés qui jouent le rôle d'alcools polyatomiques. Quoique cette fonction se trouve associée avec celle d'aldéhyde, l'étude thermochimique des sucres ne saurait être séparée de celle des alcools, tels que la mannite, l'inosite, l'arabitol, etc. (1).

Nous traiterons en ce moment seulement des sucres simples, réservant les polyglucosides pour le paragraphe relatif aux éthers.

1° La chaleur de formation par les éléments des sucres isomères est à peu près la même;

2° On passe aisément d'un sucre à un alcool polyvalent par addition de H^2; ce qui dégage, les composés étant cristallisés :

	Cal
$C^5H^{10}O^5 + H^2 = C^5H^{12}O^5$ (arabitol).........	+ 14,7
$C^6H^{12}O^6$ (glucose) $+ H^2 = C^6H^{14}O^6$ (mannite).	+ 17,7
$C^7H^{14}O^7 + H^2 = C^7H^{16}O^7$..................	+ 11,7

La valeur moyenne ne s'écarte guère de $+ 14^{Cal}$, c'est-à-dire de la chaleur $+ 12^{Cal},8$, dégagée lorsqu'on passe de l'aldéhyde éthylique à l'alcool (état liquide).

3° La différence de composition CH^2O, entre un sucre et le sucre renfermant un atome de carbone de plus, répond aux quantités de chaleur suivantes :

Glucose-arabinose.......	$+ 53^{Cal},8$
Glucoheptose-glucose....	+ 56 ,6

La moyenne $+ 55^{Cal}$ l'emporterait d'une faible quantité sur $+ 52^{Cal}$, valeur trouvée pour les alcools.

---

(1)

$C^5 + H^{10} + O^5 =$	$C^5H^{10}O^5$	arabinose....	+ 258,8,
»	»	xylose	+ 255,8,
$C^6 + H^{12} + O^6 =$	$C^6H^{12}O^6$	glucose	+ 302,6,
»	2	lévulose.....	+ 303,9,
»	»	galactose ...	+ 309,9,
$C^7 + H^{14} + O^7 =$	$C^7H^{14}O^7$	glucoheptose.	+ 359,2.

9. *Phénols polyvalents.*

La formation des phénols au moyen des carbures benzéniques a lieu en vertu d'équations semblables à celles des alcools et la chaleur dégagée ne diffère pas beaucoup pour les composés monovalents (p. 18). Nous allons passer les autres en revue ([1]), ceux du moins pour lesquels il existe des mesures : il s'agit uniquement, en fait, de composés solides :

	Carbure gazeux.
C^6H^6 crist. + O = C^6H^6O phénol. crist. : +38,6	+ 48,1
C^6H^6 crist. + O^2 = $C^6H^6O^2$ résorcine : +91,2 ou 45,6×2	+100,7 ou 50,3×2
» » hydroq. : + 89,1 ou 44,5×2	+ 98,6 ou 49,3×2
» » pyrocat. : + 89,4 ou 44,7×2	+ 98,9 ou 49,4×2
C^6H^6 cr. + O^3 = $C^6H^6O^3$ pyrogal. : +141,3 ou 47,1×3	+150,8 ou 50,3×3
C^7H^8 liq. + O = C^7H^8O crésol : +54,0 à 52,8	+ 61,1
C^7H^8 liq. + O^2 = $C^7H^8O^2$ orcine : +109,1 ou 54,5×2	+116,8 ou 58,4×2

Ces nombres sont immédiatement comparables à ceux relatifs aux alcools, pourvu qu'on les calcule pour les carbures gazeux;

1° Sous cette forme, on voit que les valeurs relatives aux dérivés polyvalents sont à peu près multiples de la valeur relative au premier terme, c'est-à-dire au phénol ou au crésol.

2° Du premier terme au second, il y a même un léger accroissement pour les dérivés de la benzine; tandis qu'il y aurait une légère diminution pour les dérivés du toluène.

3° Les dérivés du toluène développent environ 10^{Cal} de plus que ceux de la benzine, pour chaque atome d'oxygène fixé : excès digne de remarque; car la différence des cha-

---

(1) $C^6 + H^6 + O^2 = C^6H^6O^2$ résorcine solide.... + 89,4,
» » hydroquinon solide. + 87,3,
» » pyrocatéchine solide + 87,6,
$C^6 + H^6 + O^3 = C^6H^2O^3$ pyrogallol solide... +139,5,
$C^7 + H^8 + O^2 = C^7H^8O^2$ orcine solide...... +111,4.

leurs de formation des deux carbures gazeux (— 11,3 et —5,4) répond sensiblement à celle de deux carbures homologues (t. V, p. 529).

4° Les isomères bivalents, ortho, méta, para, ont à peu près la même chaleur de formation, précisément comme les trois crésols;

5° La chaleur de formation des phénols polyvalents, depuis le carbure gazeux, est plus forte que celle des alcools polyvalents. La fixation de chaque atome d'oxygène dégage ainsi plus de chaleur dans le cas des phénols que des alcools proprement dits; ce qui répond à l'activité chimique plus grande de la fonction acide des phénols (p. 18);

6° Si l'on compare les phénols polyvalents aux alcools polyvalents, on observe que la chaleur de formation depuis le carbure gazeux va en diminuant pour les atomes d'oxygène, successivement fixés dans la formation des alcools (p. 21); tandis qu'elle est au contraire à peu près constante dans la formation des phénols successifs.

7° Ceci nous amène à parler des corps à fonction double, alcools et phénols simultanément. Un seul exemple est connu, la saligénine [1]. Sa formation depuis le toluène.

Toluène gazeux.

C^7H^8 liq. + O^2 = $C^7H^8O^2$ cr. dégage : $+87^{Cal},8$ ou $43,9 \times 2$ | $+95,5$ ou $47,7 \times 2$

Il est fort important de remarquer qu'il existe un écart de $21^{Cal},3$ entre la saligénine et l'orcine, phénol diatomique isomère. Or, cet écart est analogue à celui qui existe entre les crésols et l'alcool isomère : je veux dire entre la chaleur de transformation du toluène en crésol liquide ($+61^{Cal},7 - S$, ou $+58^{Cal}$ environ), et la chaleur de transformation du même carbure en alcool benzylique liquide ($+46^{Cal},2$) (*voir* p. 18).

---

(1) $C^7 + H^8 + O^2 = C^7H^8O^2$ crist.: +90,1.

Un semblable écart est attribuable à la place différente où a lieu la fixation de l'oxygène, c'est-à-dire la substitution de HO à H, selon qu'elle s'opère sur le noyau benzénique, ou sur la branche latérale méthylique.

```
     H        CH²(HO)              H        CH³
      \      /                      \      /
       C—C                           C—C
      //    \\                      //    \\
 H —C        C—H              H—C        C—HO
      \      /                      \      /
       C=C                           C=C
      /    \                        /    \
     H      H                      H      H
 Alcool benzylique.                 Crésol.
```

Cette différence de place, par rapport au noyau benzénique, répond à la diversité entre la fonction alcoolique et la fonction phénolique.

Revenons à la saligénine. On a les formules suivantes :

```
      H        CH³                 H        CH²(HO)
       \      /                     \      /
        C—C                          C—C
       //    \\                     //    \\
 HO—C        C—H              H—C        C—HO
       \      /                     \      /
        C=C                          C=C
       /    \                       /    \
      H      HO                    H      H
  Phénol méthylé                  Saligénine.
 divalent : orcine.
```

Si nous exprimons la formation de la saligénine, soit depuis le crésol, soit depuis l'alcool benzylique, nous aurons

C^7H^8O (crésol) liq. + O = $C^7H^8O^2$ saligénine (phénol alcool) sol.. + 37
C^7H^8O (alcool) liq. + O = $C^7H^8O^2$ saligénine (alcool phénol) sol.. + 49,3

On voit clairement, par ces exemples et cette discussion, quel rôle la Thermochimie doit jouer dans la caractérisation des fonctions et des réactions.

§ II. — Relations d'isomérie, d'homologie et d'isologie entre les alcools.

Ces relations ont été signalées à mesure dans le paragraphe précédent. Il suffira de les résumer brièvement.

I. Isomérie.

1° La chaleur de formation par les éléments des alcools isomères, pris sous le même état physique, est à peu près la même, lorsqu'ils dérivent, soit d'un même carbure soit de carbures isomères, saturés au même degré. Elle est dès lors la même, à partir d'un carbure d'hydrogène donné.

Il en est ainsi pour les alcools primaires, secondaires, tertiaires isomériques. Cependant, on observe des différences individuelles, qui s'élèvent parfois jusqu'à 5^{Cal} ou 6^{Cal} ; les faits étant trop peu nombreux pour qu'on puisse faire la part des diversités de constitution physique et des erreurs d'expérience, de façon à ramener avec assurance les valeurs observées à des formules générales.

2° Même remarque pour les phénols isomères, comparés entre eux : tels que les trois phénols benzéniques (ortho, para, méta) bivalents, ainsi que les trois crésols monovalents, les trois xylénols, etc.

3° Les alcools doués du pouvoir rotatoire et leurs isomères inactifs n'offrent que des différences nulles ou douteuses, comme le montrent les inosites. Seul le composé neutre, formé par l'union du corps droit et du corps gauche, présente une chaleur de formation un peu plus forte, en raison de la chaleur dégagée par cette association, chaleur que j'ai mesurée par des expériences immédiates.

Pour les alcools campholiques, les écarts signalés entre le corps inactif et le corps dextrogyre s'élèveraient à 10^{Cal} ; mais ce chiffre est très douteux et réclame vérification.

4° Au contraire, il existe des différences considérables entre les alcools dérivés d'un carbure non saturé et les dérivés d'un carbure cyclique isomère : soit l'allyldipropylcarbinol (liquide) et le menthol $C^{10}H^{20}O$ (solide). Ce dernier présente une chaleur de formation supérieure de $+37^{Cal}$ à son isomère : un tel écart résulte principalement, je le répète, de ce que le menthol dérive d'un carbure cyclique (*voir* p. 14).

5° Il existe également un écart notable, 12^{Cal} environ, entre les phénols et les alcools proprement dits isomériques ; les uns et les autres dérivant d'ailleurs de la série benzénique. Cet écart contraste avec la presque identité des chaleurs de formation des alcools tertiaires et des autres alcools. Dès lors, il montre qu'il n'y a aucune assimilation sérieuse à établir entre les alcools tertiaires et les phénols.

II. Homologie.

1° La formation par les éléments des alcools homologues monovalents, $C^nH^{2n+2}O$, dans l'état liquide, peut être représentée approximativement par la formule $54^{Cal},4 + 7,3n$; formule qui s'étend jusqu'à l'alcool éthalique (supposé liquide).

2° Les alcools $C^nH^{2n}O$, dérivés incomplets des carbures forméniques, répondraient à la formule $30 + 5,5n$. Mais la constitution des divers corps étudiés plus haut n'est pas la même : ce qui ne permet pas de donner cette formule comme définitive.

3° Les phénols, ramenés à l'état solide, fourniraient, au contraire, des différences décroissantes entre leurs chaleurs de formation, soit :

Crésol (ortho). — Phénol........	+19,5
Xylénol (ortho). — Crésol (ortho).	+ 7,7
Pseudocuménol. — Xylénol (ortho).	+ 7,2
Thymol. — Pseudocuménol......	+ 4,8

Mais les constitutions chimiques de plusieurs des corps comparés ici ne sont pas les mêmes.

4° On trouve entre les glycols

Propylénique normal et éthylénique.....	+15,4	}
» iso »	+10,4	}

5° Entre les alcools polyatomiques d'ordre élevé, ainsi qu'entre les sucres, les différences homologues sont trop petites pour être distinguées des erreurs d'expérience.

III. Isologie.

Nous ne possédons que peu de composés de cet ordre qui soient à peu près comparables :

1° Entre l'alcool benzylique et l'alcool méthylique, tous deux liquides, étant donnée une différence de composition C^6H^4, c'est-à-dire H étant substitué par C^6H^5, il y répond une différence thermique : $-21^{Cal},6$; CH^3 par C^6H^5 fournit $-29,1$.

C'est à peu près le même écart qui existe entre les chaleurs de formation par les éléments de CH^4 et de C^7H^8 (gazeux), soit $-24^{Cal},3$; ou bien entre l'éthane et le toluène $-28,7$, la saturation relative étant pareille. Ces relations approchées se retrouvent dans l'étude des autres fonctions (*voir* p. 76).

2° Entre l'alcool campholique (solide) et l'alcool méthylique (liquide), pour une différence C^9H^{14}, c'est-à-dire H substitué par C^9H^{15}, on trouve une différence thermique $+25,5$.

Cette différence est notablement supérieure à celle qui existe entre le menthène (supposé gazeux) et le formène, soit $+15^{Cal}$ environ. Mais la constitution du menthène n'est pas comparable à celle du noyau de l'alcool campholique.

3° Les alcools qui diffèrent les uns des autres par un certain nombre d'équivalents d'hydrogène présentent le plus souvent des constitutions trop différentes pour être comparés. Cependant, on peut citer quelques exemples :

Alcool allylique liq. : $C^3H^6O + H^2$
$= $ alcool propylique (liquide) C^3H^8O, dégagerait $+31^{Cal},3$

Cette différence est un peu moindre que celle qui existe entre le propylène et son hydrure (état gazeux), soit $+39^{Cal},9$.

L'hydrogène perd donc un peu plus d'énergie dans sa combinaison avec les alcools qu'avec les carbures, toutes choses égales d'ailleurs (*voir* p. 9) :

Poursuivons ces comparaisons, malgré la difficulté qui résulte du caractère différent des alcools comparés :

Entre l'alcool amylique, $C^5H^{12}O$ (primaire), et l'éthylvinylcarbinol, $C^5H^{10}O$ (tertiaire), la différence est $+28^{Cal},3$;

Entre le menthol $C^{10}H^{20}O$ (solide), et le camphol $C^{10}H^{18}O$ (inactif, solide) : $+35,1$. Ce sont toujours des valeurs analogues, malgré les différences de structure des alcools comparés.

Entre l'alcool caprylique, $C^8H^{18}O$ (secondaire), et le diallylméthylcarbinol, $C^8H^{16}O$ (tertiaire), on observe $+77,3$ ou $+38,6 \times 2$: l'écart moyen est ici plus grand et se rapproche de celui des carbures générateurs.

4° Je remarquerai que la chaleur dégagée par la fixation de H^2, avec similitude de fonction et caractère incomplet du corps le moins hydrogéné, varie entre 38^{Cal} et 31^{Cal}, c'est-à-dire qu'elle est bien plus forte, lorsqu'il s'agit de deux alcools, que la chaleur développée dans la fixation d'hydrogène qui change un aldéhyde en alcool normal. En effet, cette dernière s'élève à $+14^{Cal}$ environ, en moyenne.

Si nous cherchons d'autres exemples parmi les alcools polyvalents, nous n'en rencontrons guère qu'un seul, celui qui concerne l'inosite et la mannite : la différence est de 7^{Cal} seulement. Mais la constitution de ces deux alcools n'est nullement comparable, la mannite dérivant d'un carbure forménique et l'inosite d'un carbure cy-

clique : ce qui accroît la chaleur de formation de l'inosite par les éléments et explique la différence des deux isomères; ainsi que je l'ai expliqué à plusieurs reprises.

IV. Isomérie entre les alcools et les composés de fonction différente.

1° Pour les alcools dérivés des carbures saturés, la seule isomérie possible est celle d'un alcool $C^nH^{2n+2}O$ avec un éther mixte, dérivé de deux molécules alcooliques, identiques ou différentes, combinées avec séparation d'eau.

$$[1] \quad C^{n-m}H^{2(n-m)+2}O + C^mH^{2m+2}O = C^nH^{2n+2}O + H^2O,$$

Alcool éthylique.		Éther diméthylique.
$C^2H^5.HO$	et	CH^3 — $CH^3.HO$

On a, pour cet exemple :

Chaleur de formation de l'alcool éthyliq. gaz.	+59,8	— 8,0
Chaleur de formation de l'éther diméthylique.	+51,8	

Voici un second exemple :

Alc. isobut. $C^8H^{10}O$ gaz....	+75,5 env.	—12,7	liq. +85,5	—15,0
Éther diéthylique..........	+62,8 »		» +70,5	

Ainsi, la transformation d'un éther mixte en alcool isomère répond, en général, à un dégagement de chaleur.

Ceci résulte, en effet, de la relation générale en vertu de laquelle les deux molécules alcooliques s'ajoutent presque sans variation d'énergie pour former un éther mixte; tandis que d'un alcool à son homologue, il y a perte d'énergie à chaque addition de CH^2 (p. 42).

2° Voici des données analogues pour les alcools et les phénols, comparés aux éthers mixtes d'alcools et de phénols.

Alcool benzylique, dep. les éléments	C^7H^8O liq.	+40,8
Crésol (ortho)	C^7H^8O sol. +56,3; liq., vers	+53,0
Éther méthylphénylique (anisol)	$C^6H^5-O-CH^3$ liq.	+30,6

L'écart entre l'alcool et l'éther méthylique isomère est — 10,2, comme plus haut, et il s'accroît en valeur absolue pour le crésol, jusqu'à $22^{Cal},4$.

Xylénol (ortho)	$C^8H^{10}O$ sol. +64,0; liq. vers	+60,0
Éther éthylphénylique	$C^6H^5-O-C^2H^5$ liq.	+42,2
Éther méthylcrésylique (méta)	$C^7H^7-O-CH^3$ liq.	+42,1

L'écart est ici de -18^{Cal} entre le phénol et l'éther; les deux éthers phénoliques métamériques donnant, d'ailleurs, des valeurs très voisines.

On trouve des valeurs analogues dans les autres cas semblables; sauf de petites différences, attribuables en partie à la spécialité des séries. Mais ces différences exigeraient la connaissance de données plus nombreuses pour être discutées de près.

Les éthers d'alcools polyvalents seraient intéressants : mais ils ne fournissent pas jusqu'ici de données thermiques connues, applicables à cet ordre de problèmes.

3° Les alcools dérivés de carbures non saturés, ou de carbures cycliques, sont susceptibles d'être isomères, non seulement avec les éthers mixtes, mais aussi avec certains aldéhydes et acétones, ainsi qu'avec des éthers d'aldéhyde, et même avec des acides.

Citons quelques exemples :

	Alcool allylique.	Aldéhyde propylique.	Acétone.
	$CH^2(HO)-CH=CH^2$	CH^3-CH^2-CHO	$CH^3-CO-CH^3$
Chaleur de formation par les éléments (état liquide).	+47,2	+64,0 env.	+66,3

Le changement de l'alcool en aldéhyde, ou en acétone, dégagerait $+17^{Cal}$ ou $+19^{Cal}$: c'est un premier pas vers la fonction acide, pour l'aldéhyde du moins.

Soient les composés $C^5H^{10}O$, où la différence des séries et des constitutions est malheureusement plus marquée. Ces composés sont liquides :

Éthylvinyl-carbinol.	Aldéhyde valérique.	Acétone diéthylique.
+63,3	+74,3	+79,6

La chaleur dégagée serait : $+11^{Cal}$ et $+16,3$. Mêmes conclusions.

Les données manquent pour aller plus loin.

Il faudrait d'ailleurs traiter à part les systèmes cycliques.

4° Quant à l'isomérie des alcools avec les acides, par exemple, celle d'un glycol incomplet, $C^4H^8O^2$, dérivé du butylène, avec l'aldéhyde oxybutyrique (aldol) et avec l'acide butyrique, nous ne pouvons les définir complètement, faute des données relatives au premier glycol. On aurait environ, pour l'état liquide :

Butylglycol.	Aldéhyde oxybutyrique.	Acide utyrique.
Évalué : +94,6	Trouvé : +106,3	+128,8

Il y aurait donc accroissement de 11^{Cal} pour le premier changement, celui du glycol en aldéhyde-alcool isomère, et accroissement de +34,2 ou 11,7 + 22,5 pour le changement complet du glycol en un acide monovalent isomère.

Le sens thermique des phénomènes est toujours conforme à des inductions générales, faciles à apercevoir.

§ III. — Substitution d'éléments dans les alcools.

1. Dans tout composé hydrogéné, l'hydrogène H peut être remplacé à volumes égaux par un corps simple mono-

valent, tel que Cl, Br, I; ou bien H^2, par un corps simple bivalent O, S, etc.; ou bien encore une molécule d'hydrogène H^2, par une molécule composée H^2O, HCl, etc.

Nous n'examinerons pas ici cette dernière substitution, qui rentre au fond dans le changement d'un alcool monovalent en alcool bivalent et analogues, problème traité plus haut lorsque nous avons examiné la formation des alcools et des phénols de valence multiple, au moyen des carbures d'hydrogène (p. 19 et 25).

La substitution de l'hydrogène par l'oxygène revient au changement de fonction d'un alcool en acide ou aldéhyde, question déjà touchée à l'occasion de l'isomérie des alcools (p. 33) et qui sera traitée plus amplement dans les Mémoires consacrés aux aldéhydes et aux acides.

Quant à la substitution de l'oxygène par le soufre, elle engendre les alcools sulfurés, et son étude thermique serait d'un haut intérêt, en raison du caractère acide de ces composés : mais les données exactes font défaut pour la discuter. En effet, l'étude thermochimique rigoureuse des composés sulfurés n'est devenue possible que tout récemment, par l'emploi de l'oxygène comprimé dans la bombe calorimétrique, qui ramène le soufre à un état final strictement défini (¹) : c'est un chapitre réservé aux futurs expérimentateurs.

Enfin, les composés éthérés, résultant de la substitution de l'hydrogène par un radical alcoolique, tel que CH^3, ou par un radical acide, tel que OH, feront l'objet d'un paragraphe spécial.

Nous n'avons dès lors à nous occuper en ce moment que de la substitution de l'hydrogène par les éléments halogènes : nous y ajouterons la substitution nitrée, qui est congénère.

(¹) Ce Recueil, 6e série, t. XXII, 177. Mémoire de MM. Berthelot et Matignon.



2. La formation thermique des composés chlorés et analogues, doués de fonction alcoolique, n'a guère été étudiée jusqu'ici : tous les exemples connus se rapportent aux phénols bromés. Les voici, calculés depuis le brome gazeux d'après des expériences faites par voie humide; expériences plus rigoureuses, pour le but actuel, que les mesures de chaleur de combustion.

Réaction réelle :

$$C^nH^{2p}O + mBr^2 = C^nH^{2p-m}Br^mO + mHBr$$

dégage Q. On a encore :

$$Q_1 = Q - 12,3\,m$$

(substitution simple de Br gaz à H) (¹) :

		Q.	Q_1.
C^6H^6O sol..........	+ 36,8	»	»
C^6H^5BrO sol........	+ 40,4	+15,9	+ 3,6
$C^6H^4Br^2O$ sol.......	+ 40,8	+28,6 ou +14,3×2	+ 4,0 ou +2,0×2
$C^6H^3Br^3O$ sol........	+ 42,6	+42,7 ou +14,2×3	+ 5,8 ou +1,9×3
$C^6H^6O^2$(résorcine)sol.	+ 89,4	»	»
$C^6H^3Br^3O^2$ sol......	+ 77,4	+24,9 ou + 8,3×3	−12,0 ou −4,0×3
$C^7H^8O^2$ (orcine) sol.	+111,4	»	»
$C^7H^5Br^3O^2$ sol......	+110,9	+36,4 ou +12,1×3	− 0,5 ou −0,2×3

1° La réaction réelle (Q) donne toujours lieu à un dégagement de chaleur; ce dégagement étant à peu près proportionnel au nombre d'équivalents de brome substitués dans un même corps.

2° Il est moindre pour les phénols bivalents.

3° Si l'on passe d'un corps à son homologue, il y a au contraire, pour le seul cas observé, un accroissement dans la chaleur dégagée; accroissement qui doit être rapproché de la variation inverse, observée dans la formation des crésols comparés au phénol (p. 18).

(¹) *Voir* ce Recueil, t. V, p. 557 et 561.

Rappelons que, dans l'étude des carbures d'hydrogène, la valeur de Q, pour la substitution bromée dans les composés liquides, a été trouvée (ce Recueil, t. V, p. 561) :

Pour 1 équivalent, Br substitué : $+17^{Cal},3$;

Pour 2 équivalents, Br^2 substitués : $+23^{Cal},4$ ou $11,7 \times 2$.

Ces valeurs sont inférieures à celles du phénol, mais de l'ordre de celles observées avec la résorcine.

La substitution simple, Q_1, donnerait des nombres positifs et voisins pour les trois substitutions du phénol. Tandis que les phénols bivalents fournissent ici des valeurs négatives : ce qui signifie que l'énergie due à la formation simultanée de l'acide bromhydrique intervient d'une manière nécessaire dans la réaction directe.

3. Soient enfin les phénols nitrés.

Un seul corps a été l'objet de mesures, l'acide picrique, ou phénol trinitré. J'ai trouvé :

C^6H^6O sol. formation par les éléments .... $+36^{Cal},8$,
$C^6H^3(AzO^2)^3O$ sol. formation par les éléments... $+46^{Cal},8$.

Voici la chaleur dégagée dans la réaction :

C^6H^6O sol. $+ 3AzO^3H$ liq.
$= C^6H^3(AzO^2)^3O$ sol. $+ 3H^2O$ liq. $+ 92,3$ ou $+ 30,8 \times 3$,
Tout solide .... $+ 94,2$ ou $+ 31,4 \times 3$.

Rappelons que la formation de la benzine nitrée (tous corps solides) dégage $+37^{Cal},8$; celle des benzines binitrées, suivant leur isomérie, de $+33,9$ à $+29,8$ pour chaque équivalent d'acide nitrique combiné.

Enfin la formation des deux benzines trinitrées, étudiées jusqu'ici, dégage de $+25,4$ à $+30,2$, par équivalent d'acide combiné (ce Recueil, t. V, p. 566).

Ce sont des nombres du même ordre de grandeur.

§ IV. — FORMATION DES ÉTHERS.

1. La formation thermique des éthers mérite d'être étudiée spécialement. J'ai montré que la chaleur de formation d'un éther d'alcool monovalent par l'union de l'acide et de l'alcool

[1] Acide + Alcool = Éther + Eau

répond à un phénomène thermique très faible. Si les quatre corps sont pris à l'état liquide, et si l'acide pris isolément ne dégage que peu de chaleur en s'unissant avec l'eau, cette formation répondait même, dans les cas observés à l'origine, à un phénomène négatif : -2^{Cal} environ. Cette valeur a été observée également, lorsqu'on rapporte par le calcul la réaction à l'état dissous, pour les quatre corps intervenants.

Un tel chiffre, faible ou négatif, paraît attribuable à la circonstance suivante : les éthers, comme les amides, sont en principe formés par la dissociation de combinaisons qui renferment en plus les éléments de l'eau. Un premier composé, formé par simple addition,

Acide + Alcool,

répond aux sels ammoniacaux : Acide + AzH^3 ;

Ce composé se dissocie en formant un éther

Acide + Alcool — H^2O.

La combinaison initiale est formée directement et avec dégagement de chaleur; comme l'expérience le prouve dans un certain nombre de cas, où la combinaison peut être isolée à l'état défini et cristallisé. La dissociation de cette combinaison donne lieu à des équilibres, variables suivant les proportions relatives des composants, et dont j'ai fait

autrefois, avec Péan de Saint-Gilles, une étude approfondie.

Quoi qu'il en soit, la donnée thermique générale qui précède, relative à la formation des éthers, telle qu'elle vient d'être formulée, n'est qu'approximative et je vais la remplacer par des indications plus exactes, en rassemblant les chiffres thermiques observés par expérience dans la formation des éthers.

Je commencerai par les éthers dits mixtes, éthers engendrés par l'union de deux alcools, ou par l'union d'un alcool et d'un phénol monovalents. J'envisagerai les réactions réelles, exprimées par l'équation [1]; c'est-à-dire que je comparerai la somme des chaleurs de formation des deux molécules alcooliques, envisagées isolément, avec la somme des chaleurs de formation de la molécule éthérée et de la molécule d'eau résultantes.

I. — Éthers dérivés de deux alcools monovalents.

	État gazeux.	Différence.	État liquide.	Différence.	État dissous.	Différence.
Alcool $2CH^4O$	$+106,6$	$+2,9$	$+123,4$	»	$+127,4$	$+1,3$
Éther $\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\!>\!O + H^2O$...	$+51,4+58,1=+109,5$		»		$+59,7+69=+128,7$	
Alcool $2C^2H^6O$	$+119,6$	$+1,3$	$+139,8$	$-0,3$	$+144,8$	$+0,6$
Éther $\begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^5\end{matrix}\!>\!O + H^2O$..	$+62,8+58,1=+120,9$		$+70,5+69=+139,5$		$+76,4+69=+145,4$	

Ces nombres sont tous du même ordre de grandeur, ou plutôt de petitesse. Il en est ainsi d'ailleurs pour l'état gazeux, comme pour l'état liquide, et pour l'état dissous.

Un tel résultat montre que l'eau éliminée pourrait être regardée comme préexistante dans les deux molécules alcooliques ; sa mise à nu ne répondant à aucun phénomène thermique notable.

De là une conséquence remarquable, laquelle s'applique à un grand nombre de réactions, où la liaison d'un radical hydrocarboné avec un autre s'opère par l'oxygène, au lieu d'avoir lieu par le carbone. C'était cette relation que j'avais exprimée autrefois [1] en désignant les derniers composés par le mot *secondaires*, c'est-à-dire facilement dédoublables par hydratation, par opposition aux composés *unitaires*, non dédoublables avec la même facilité. Cette conséquence résulte des comparaisons numériques que voici :

	Alcool méthylique.	Alcool éthylique.	Éther diméthylique.
	$C\langle^{H^2.HO}_{H}$	$CH^2.HO$ — CH^3	CH^3, CH^3 $\rangle O$
Chaleur de formation par les éléments..	+ 53,3 gaz	+ 59,8 gaz	+ 51,4 gaz

La liaison du méthyle par le carbone (homologie) répond à un dégagement de $+6^{Cal},5$;

La liaison du méthyle par l'oxygène (éthérification) répond au contraire à une absorption de $-1^{Cal},9$;

L'écart est de $+8^{Cal},4$.

Il en résulte que la chaleur de combustion, dans le premier cas, est accrue seulement de $+156^{Cal},8$, chiffre inférieur à $+163,3$ qui répondrait aux éléments libres, $C+H^2$. Dans le second cas, au contraire, son accroissement, $+165,2$, est supérieur à la chaleur de formation des éléments additionnels.

---

(1) *Leçons sur les méthodes générales de Synthèse en Chimie organique*, p. 49; 1864.

On observe une relation semblable pour l'éther diéthylique, comparé à l'alcool isobutylique :

Alcool éthylique liquide	+69,9	+15^Cal^,4 ou +7,7 × 2
Alcool isobutylique liquide	+85,5	
Éther diéthylique liquide	+70,5	

La liaison par le carbone répond, pour 2 CH^2 additionnels, ou plutôt C^2H^5 substitué, à	+7,7 × 2
La liaison par l'oxygène répond à	+0,6

L'écart est ici de $+14^{Cal},9$ ou de $+7,4 \times 2$.

Ce sont là, sauf de petites variations thermiques, des relations générales. Elles répondent d'ailleurs à un changement de fonction. Elles ne font que traduire dans la notation atomique les relations thermiques caractéristiques de l'éthérification ; relations d'après lesquelles les chaleurs de formation des deux composants s'ajoutent simplement, à une petite quantité près. Tandis que, dans la formation des alcools et des corps homologues de même fonction, la chaleur de formation augmente environ de $7^{Cal},3 \times n$ pour n CH^2 fixé. La perte d'énergie, dans le second cas, surpasse donc celle qui a lieu dans le premier, et cette inégalité se traduit nécessairement dans la comparaison des chaleurs de combustion (ce Recueil, t. V, p. 529).

II. — Éthers dérivés d'un alcool et d'un phénol monovalents.

Tous corps liquides.

$CH^4O + C^6H^6O$	+61,7 + 34,5 = + 96,2	+3,4
É. méthylphénylique $\begin{matrix} CH^3 \\ C^6H^5 \end{matrix}\!>\!O + H^2O$.	+30,6 + 69 = + 99,6	
$C^2H^6O + C^6H^6O$	+69,9 + 34,5 = + 104,4	+6,8
É. éthylphénylique $\begin{matrix} C^2H^5 \\ C^6H^5 \end{matrix}\!>\!O + H^2O$..	+42,2 + 69 = + 111,2	
$C^3H^8O + C^6H^6O$	+78,6 + 34,5 = + 113,1	+5,2
É. propylphényl. $\begin{matrix} C^3H^7 \\ C^6H^5 \end{matrix}\!>\!O + H^2O$....	+49,3 + 69 = + 118,3	

Ces résultats sont du même ordre de grandeur entre eux. La chaleur dégagée demeure faible, quoique sensi-

blement plus forte que pour les éthers dérivés de 2 molécules alcooliques proprement dites.

Remarquons encore la différence thermique qui répond du mode de liaison des radicaux hydrocarbonés. Il offre le même caractère général que pour les alcools proprement dits, en ce qui touche l'écart des chaleurs de formation (et de combustion) des phénols homologues, comparés aux éthers isomériques.

Les exemples suivants rentrent dans les mêmes notions; sauf quelques complications, attribuables à l'état solide des phénols et à leurs isoméries de position :

$CH^4O + C^7H^8O$ (méta) solide.......	$+61,7+55,1=+116,8$	$-5,7$
Éther méthylcrésylique (méta) liquide $+H^2O$..........................	$+42,1+69 \quad =+111,1$	
$CH^4O + C^8H^{10}O$ (méta) solide......	$+61,7+61,9=+123,6$	$-5,6$
Éther méthylcrésylique (méta) liquide. $+H^2O$..........................	$+49,0+69 \quad =+118$	
$C^2H^6O + C^7H^8O$ (para) solide......	$+69,9+55,7=+125,4$	$-6,8$
Éther éthylcrésylique (para) liquide $+H^2O$..........................	$+49,6+69 \quad =+118,6$	
$C^2H^6O + C^8H^{10}O$ (para) solide......	$+69,9+63,8=+133,7$	$-7,5$
Éther éthylxylénylique (para) liquide $+H^2O$..........................	$+57,2+69 \quad =+126,2$	

Ces valeurs sont toutes de même ordre de grandeur; mais, cette fois, elles sont négatives; et elles diffèrent de 9^{Cal} à 12^{Cal}, en moins, par rapport aux dérivés du phénol. Une telle différence est attribuable, en partie à la chaleur de fusion des crésols et xylénols, qui devrait être ajoutée; mais elle est aussi attribuable, pour une part notable, à l'écart marqué et déjà signalé, qui existe entre les chaleurs de formation du phénol et de ses homologues (p. 18).

Donnons encore les chaleurs de formation de divers éthers des *phénols bivalents*, afin de compléter ces rapprochements. Aucun éther polymoléculaire d'alcool bivalent proprement dit ne peut être cité, aucun n'ayant été étudié jusqu'ici au point de vue thermique.

$2CH^4O$ liq. + $C^6H^6O^2$ résorcine solide..	+123,4 + 89,4 = +212,8	+ 1,6
Éther corresp. solide + $2H^2O$ liq	+ 76,4 + 138 = +214,4	
$2CH^4O$ liq. + $C^6H^6O^2$ hydroquinon. sol.	+123,4 + 87,3 = +210,7	+11,6
Éther corresp. solide + $2H^2O$ liq	+ 84,3 + 138 = +222,3	

III. — Sucres et polyglucosides.

Les glucoses se combinent deux à deux, en formant, avec élimination d'eau, des diglucosides et des triglucosides, lesquels demeurent doués du caractère d'alcools polyatomiques condensés. Tels sont les composés suivants, dont la chaleur de formation a été mesurée :

Diglucosides $C^{12}H^{22}O^{11}$.

1° Glucose + lévulose = saccharose (sucre de canne) $C^{12}H^{22}O^{11}$ + H^2O (solide).

Composants. Composés.

302,6 + 303,9 = +606,5 | 535,6 + 70,4 = +606,0; différence: —0,5

2° Glucose + galactose = lactose (sucre de lait) + H^2O (solide).

302,6 + 309,9 = +612,5 | 537,4 + 70,4 = +607,8; différence: —4,7

3° 2 glucose (?) (1) = maltose + H^2O solide.

+605,2 | 538,1 + 70,4 = +608,5; différence: +3,3

4° 2 glucose (?) (1) = tréhalose + H^2O solide.

+605,2 | 538,9 + 70,4 = +609,3; différence: +4,1

Triglucosides $C^{18}H^{32}O^{16}$.

1° 2 glucose (?) (1) + galactose = mélitose (raffinose) + $2H^2O$ sol.

605,2 + 309,9 = +915,1 | 775,3 + 140,8 = +916,1; différence: +1,0

2° 3 glucose (?) = mélézitose, H^2O (2) + H^2O.

+907,8 | 827,4 + 70,4 = +897,8 ; différence: —10,0

---

(1) Les glucoses générateurs n'étant pas bien connus, on a fait le calcul avec le glucose ordinaire.

(2) Le nombre thermique observé répond à un hydrate cristallisé, dont la chaleur propre de formation, depuis le sucre et l'eau, n'est pas connue.



Ces diglucosides et triglucosides ne s'écartent pas beaucoup, en définitive, de la somme des chaleurs de formation des générateurs, en tenant compte de celle de l'eau. On observe donc ici la même relation approximative que pour les éthers mixtes.

Polyglucosides condensés.

Ce sont les hydrates de carbone, solubles et insolubles, qui constituent la masse principale des tissus végétaux. Leur poids moléculaire étant mal connu, nous ferons le calcul des chaleurs de formation d'après la formule suivante (rapportée au glucose ordinaire) :

$$n\,C^6H^{12}O^6 = (C^6H^{10}O^5)^n + n\,H^2O \text{ (solide)}.$$

	Composants.	Composés.	Différ.
Dextrine..	$+302,6 \times n$	$n(243,6+70,4=+314\quad)$:	$+\ 11,4\,n$
Inuline...		$n(231,4+70,4=+301,8)$:	$-\ 0,8\,n$
Amidon..		$n(225,9+70,4=+296,3)$:	$-\ 6,3\,n$
Céllulose..		$n(230,4+70,4=+300,8)$:	$-\ 1,8\,n$
Glycogène animal..		$n(228,9+70,4=+299,3)$:	$-\ 3,3\,n$

A l'exception de la dextrine, dont la pureté laisse peut-être à désirer, tous les autres polyglucosides sont formés avec une absorption de chaleur, faible d'ailleurs et comparable à celle des éthers mixtes.

Cette étude, fort importante pour la Physiologie végétale et animale, devra être approfondie en établissant le calcul d'après la nature spéciale des glucoses générateurs. Remarquons en outre que le nombre de molécules d'eau éliminée n'est pas toujours égal à n. Quelques-uns de ces composés contiennent parmi leurs générateurs les sucres renfermant 5 atomes de carbone (arabitose, xylose), ce dont il faudra tenir un compte particulier.

Enfin il y aurait lieu d'examiner si, parmi ces composés, il n'y en aurait pas quelques-uns qui seraient formés, non par une réaction alcoolique proprement dite, mais en vertu d'une réaction aldéhydique, c'est-à-dire comparable à l'acétal (*voir* plus loin, p. 48).

IV. — Anhydrides éthérés.

Les alcools polyvalents peuvent perdre une ou plusieurs molécules d'eau, sans qu'il y ait condensation moléculaire. Deux exemples relatifs à cet ordre de composés sont seuls connus, au point de vue thermique :

Glycol liq..............	$C^2H^6O^2$	+112,3	88,0
Éther glycolique liquide.	C^2H^4O	+ 24,3	
Terpine solide.........	$C^{10}H^{20}O^2$	+176,3	82,3 ou 82,3+S[1]
Terpilénol inactif liquide	$C^{10}H^{18}O$	+ 94,0	
» actif........	»	+ 87,1	89,2

1° On remarquera le grand écart entre les chaleurs de formation des éthers actuels et celles des alcools générateurs. Cet écart surpasse de 19^{Cal}, pour le glycol, la chaleur de formation de l'eau fixée dans la régénération dudit glycol : ce qui signifie que cette fixation (réalisable en fait) est accompagnée par un dégagement de $+19^{Cal}$.

En apparence, ce nombre semble voisin de la chaleur de formation des alcools éthylique et propylique, au moyen de l'éthylène et du propylène ($+16^{Cal}$ à $+19$). Mais on doit remarquer que ces carbures gazeux fournissent en plus leur chaleur de liquéfaction. Pour faire une comparaison exacte, il convient donc de prendre l'éther glycolique dans l'état gazeux : ce qui porte à $+26^{Cal},1$ la chaleur dégagée par sa métamorphose en glycol liquide.

(1) S, chaleur de fusion de la terpine.

Cette métamorphose réunit deux molécules en une seule :

$$C^2H^4O + H^2O = C^2H^6O^2;$$

précisément comme la synthèse de l'alcool par l'éthylène :

$$C^2H^4 + H^2O = C^2H^6O.$$

2° De tels résultats sont bien différents des faits observés dans l'hydratation des éthers diméthylique et diéthylique, transformés en alcools correspondants. En effet cette dernière réaction ne répond qu'à un effet thermique minime. Dans ce cas, d'ailleurs, il n'y a pas changement du nombre de molécules :

$$(C^2H^5 - O - C^2H^5) + H^2O = 2C^2H^6O.$$

Aussi l'éther diéthylique est-il un composé saturé; tandis que l'éther glycolique est un composé incomplet. De là la différence thermique observée dans l'hydratation de ces deux classes d'éthers.

Citons encore à cette occasion la combinaison du gaz chlorhydrique et de l'éther glycolique gazeux

$$C^2H^4O \text{ gaz} + HCl = C^2H^5ClO \text{ liq.} \quad + 36^{Cal},0.$$

Ce chiffre surpasse de $+10^{Cal}$ la chaleur dégagée par la combinaison de H^2O gazeuse.

Si le glycol monochlorhydrique est supposé gazeux, c'est-à-dire tous les corps gazeux, on obtient en fait : $+29^{Cal},9$.

Cette valeur est si grande que, même en présence de l'eau, c'est-à-dire les composants étant préalablement dissous et les composés demeurant dissous, la même réaction s'effectue, en dégageant $+13^{Cal},4$: valeur comparable à la chaleur de neutralisation de l'acide chlorhydrique dissous par les alcalis étendus. Elle est supérieure par conséquent à la chaleur que l'acide chlorhydrique dissous dégage en s'unissant avec les oxydes métalliques précipités, pour for-

mer des sels solubles. Aussi l'éther glycolique déplace-t-il ces oxydes, à la façon d'une base minérale, dans leurs chlorures dissous.

V. — Éthers dérivés des aldéhydes.

Les aldéhydes s'unissent aux alcools, suivant la proportion de deux molécules d'alcool monovalent, avec élimination d'une molécule d'eau. Nous ne possédons les éléments du calcul thermique de cette formation que pour un seul composé :

	Formation par l'alcool et l'aldéhyde, tous corps liquides.
Acétal (1) $C^2H^4O + 2C^2H^6O = C^6H^{14}O^2 + H^2O$....	$+2,3$

Ce composé est isomérique avec un glycol secondaire; la pinacone, dont la chaleur de formation ($+151,1$) l'emporte sur la précédente de $20^{Cal},9$: ce qui est conforme aux relations signalées plus haut entre les alcools et les éthers mixtes isomériques (p. 32).

VI. Éthers dérivés des acides, ou éthers proprement dits.

1. *Éthers des hydracides : Alcools monovalents* (2).

Examinons d'abord les éthers des hydracides, formés par des acides qui dégagent beaucoup de chaleur, en s'unissant

(1) Formation par les éléments : $+130,2$ liquide.

(2)

$C + H^3 + Cl$	$= CH^3Cl$ gaz	$+29,0$; liq.	$+33,9$
$C + H^3 + Br$ gaz	$= CH^3Br$ gaz	$+17,4$; liq.	»
$C + H^3 + I$ gaz	$= CH^3I$ gaz	$+15,9$; liq.	$+22,4$
$C^2 + H^5 + Cl$	$= C^2H^5Cl$ gaz	$+39,1$; liq.	$+45,5$
— $+ Br$ gaz	$= C^2H^5Br$ gaz	$+31,6$; liq.	$+38,3$
— $+ I$ gaz	$= C^2H^5I$ gaz	$+24,0$; liq.	$+31,5$
$C^2 + H^4 + Cl^2$	$= C^2H^4Cl^2$ gaz	$+34,4$; liq.	$+41,0$
$C^2 + H^4 + Br^2$ gaz	$= C^2H^4Br^2$ gaz	$+13,9$; liq.	$+22,1$
$C^3 + H^6 + Br^2$ gaz	$= C^3H^6Br^2$	liq.	$+27,1$
$C^2 + H^5 + Cl + O$	$= C^2H^5ClO$	liq.	$+76,2$

(Voir la suite de la Note à la page suivante).

aux éléments de l'eau. Ces éthers sont plus difficiles que les autres à résoudre en alcool et acide (ou plutôt en sels), sous l'influence des alcalis étendus.

	Tout gaz.	Alcool et éther liquides, eau et ac. gaz.
$CH^4O + HCl = CH^3Cl + H^2O$.	+11,8;	+ 8,3
$CH^4O + HBr = CH^3Br + H^2O$.	+ 9,9;	»
$CH^4O + HI = CH^3I + H^2O$.	+20,3;	+18,3
$C^2H^6O + HCl = C^2H^5Cl + H^2O$.	+14,4;	+10,7
$C^2H^6O + HBr = C^2H^5Br + H^2O$.	+17,5;	+14,1
$C^2H^6O + HI = C^2H^5I + H^2O$.	+21,9;	+19,3
$C^5H^{12}O$(1) $+ HCl = C^{10}H^{11}Cl + H^2O$.	− 1,5;	− 6,0
— $+ HBr = C^{10}H^{11}Br$	+ 2,6;	− 0,6
— $+ HI = C^{10}H^{11}I$	− 2,1;	− 3,2
$C^{10}H^{18}O + HCl = C^{10}H^{17}Cl$	»	+12,7(2)

1° Ces chiffres établissent tout d'abord une démarcation tranchée entre les alcools primaires normaux, tels que les alcools méthylique et éthylique, et les alcools secondaires et tertiaires, tels que l'hydrate d'amylène. La chaleur de formation des éthers à hydracides est beaucoup plus forte pour les premiers alcools; soit que l'on envisage l'état gazeux, ou l'état liquide, des composés corrélatifs. De là la facilité bien plus grande que l'on observe dans la décomposition des éthers d'amylène, et générale-

(Suite de la Note (2) de la page précédente).

$C^5 + H^{11} + Cl = C^5H^{11}Cl$ gaz +43,3; liq. +49,3
(Chlorhydrate d'amylène.)

$C^5 + H^{11} + Br$ gaz $= C^5H^{11}Br$ gaz +32,7; liq. +40,0
(Bromhydrate d'amylène.)

$C^5 + H^{11} + I$ gaz $= C^5H^{11}I$ gaz +21,1; liq. +30,5
(Iodhydrate d'amylène.)

$C^{10} + H^{17} + Cl = C^{10}H^{17}Cl$ .... sol. +64,5
(Chlorhydrate de camphène.)

$C^{10} + H^{18} + Cl^2 = C^{10}H^{18}Cl^2$ .... sol. +105,9
(Chlorhydrate de terpilène.)

(1) Calcul fait avec $C^5H^{12}O$ de fermentation; les alcools isomères ayant des chaleurs de formation voisines.

(2) Alcool et éther solides, eau et acide gazeux.

ment dans celle des éthers d'alcools secondaires, et surtout tertiaires.

2° La formation de l'éther chlorhydrocamphénique, au contraire, rapportée à des états semblables des corps corrélatifs, est d'un ordre de grandeur, et par conséquent, de stabilité, à peine inférieure à celle des éthers méthyliques et éthyliques.

3° Les éthers méthyliques et éthyliques ne diffèrent pas beaucoup entre eux, au point de vue de leur formation thermique par les hydracides.

4° Si l'on compare les valeurs thermiques relatives à la formation d'un même éther, soit pour l'état gazeux, soit pour l'état liquide des corps correspondants, elles sont du même ordre de grandeur. On observe cependant un excès thermique sensible pour l'état liquide simultané de l'alcool et de l'eau.

Si l'on préférait envisager comme correspondants l'alcool et son éther dans l'état — liquide, l'eau et l'acide étant supposés gazeux, — cet écart thermique diminuerait, parce que la chaleur de vaporisation de l'eau l'emporte sur celles des éthers actuels.

5° La formation des éthers iodhydriques méthylé et éthylé donne des valeurs plus fortes que celle des éthers des deux autres hydracides. En raison de cette circonstance, ces éthers sont les seuls qui puissent être formés avec dégagement de chaleur, au moyen d'un hydracide dissous dans l'eau; dégagement faible d'ailleurs.

Pour évaluer la chaleur de formation (ou de décomposition) de ces éthers en présence d'une grande quantité d'eau, comme nous le ferons tout à l'heure pour les éthers à oxacides, il faudrait connaître non seulement la chaleur de dissolution de l'hydracide et de l'alcool dans l'eau, mais aussi celle de l'éther; laquelle, jusqu'à présent, n'a pas été déterminée.

6° Si l'on y substituait la chaleur de liquéfaction des

éthers gazeux, comme première approximation, on aurait :

	Cal
Pour C^2H^5Cl	+ 2,7
— C^2H^5Br	+ 2,6
— C^2H^5I	+ 7,1
Pour $C^5H^{11}Cl$	— 15,5
— $C^5H^{11}Br$	— 16,7
— $C^5H^{11}I$	— 14,9

On voit par là pourquoi les éthers de l'hydrate d'amylène pourront être décomposés par l'eau d'une façon directe, bien plus aisément que les éthers éthyliques. Aussi comprend-on que la décomposition de ces derniers soit toujours accompagnée par des réactions secondaires, telle que la formation de l'éther diéthylique. Mais je ne veux pas m'étendre davantage sur ce mode de décomposition, qui est compliqué et soulève divers problèmes de dissociation.

7° Entre la formation des éthers à hydracides et la formation des éthers à oxacides organiques, il existe une différence thermochimique considérable, en raison de la formation des hydrates des hydracides; composés secondaires, mais produits par des affinités très puissantes. Cette formation des hydrates et leur dissociation, développée à des degrés divers sous l'influence progressive de la chaleur, ne doit jamais être négligée; car elle intervient dans toutes les réactions des acides, effectuées en présence de l'eau.

8° Ajoutons que, sous ce rapport, les éthers des oxacides qui s'unissent à l'eau avec un grand dégagement de chaleurs, tels que les acides azotique et surtout sulfurique, doivent être rapprochés des éthers à hydracides.

2. *Éthers des hydracides : Alcools bivalents.*

Venons aux éthers formés par la combinaison des hydracides avec les alcools bivalents.

Voici les exemples thermiques connus :

Alcools bivalents.		Alcool et éther liquide, eau et acide gazeux.	
$C^2H^6O^2$	$+ 2HCl = C^2H^4Cl^2 + 2H^2O$	+0,9	»
$C^2H^6O^2$	$+ HCl = C^2H^5ClO + H^2O$	+0,0	»
$C^2H^6O^2$	$+ 2HBr = C^2H^4Br^2 + 2H^2O$	+1,4	»
$C^3H^8O^2$ (iso)	$+ 2HBr = C^3H^6Br^2 + 2H^2O$	—4,0	»
$C^{10}H^{20}O^2$	$+ 2HCl = C^{10}H^{18}Cl^2 + 2H^2O$	»	+1,8[1]

D'après ces valeurs :

1° La formation des éthers dichlorhydrique et dibromhydrique de l'éthylène est à peu près équivalente ;

2° L'éther bromhydrique du glycol isopropylique fournit une valeur un peu plus faible; mais sans que l'écart soit bien considérable.

Observons que le mode de comparaison adopté ici, dans lesquels on admet l'état gazeux pour l'eau et l'acide, est le seul qui fournisse l'équivalence d'état physique pour le même nombre de molécules.

3° Sous le rapport thermique, les éthers à hydracides des glycols sont comparables aux éthers des alcools secondaires ou tertiaires, plutôt qu'aux éthers des alcools monovalents normaux. Le dichlorhydrate de terpine leur est analogue sous ce rapport.

4° Les deux degrés successifs de chlorhydratation du glycol dégagent des quantités de chaleur très faibles et voisines entre elles.

3. *Éthers des acides minéraux. — Acide azotique.*

L'acide azotique s'unit à l'eau avec un grand dégagement de chaleur : $+7^{Cal},2$ pour AzO^3H liquide. Ce dégagement se retrouve dans la formation des éthers azotiques, ainsi qu'il résulte des chiffres suivants, qui expriment la chaleur dégagée dans l'équation

$$RH^2O + AzO^3H \text{ liquide} = RH(AzO^3) + H^2O \text{ liquide}.$$

(1) Alcool et éther solides, eau et acide gazeux.

C^2H^6O liquide + AzO^3H = éther liq. + H^2O + 5,8 Cal. Tous corps supposés dissous dans l'eau : —3,2.

CH^4O liquide » = éther liq. + » + 4,9. »

$C^3H^8O^3$ liquide + $3AzO^3H$ = éther liq. + $3H^2O$ + 14,7 ou + 4,9 × 3. »

$C^6H^{14}O^6$ sol. (mannite) + $6AzO^3H$ = éther crist. + $6H^2O$ + 23,5 ou + 3,9 × 6. Tous corps sol. + 25,6 ou + 4,3 × 6.

$C^{24}H^{40}O^{20}$ (cellulose) + $11AzO^3H$ = cot. poudre + $11H^2O$ + 125,4 ou + 11,4 × 11. Tous sol. + 133,1 ou + 12,1 × 11,

$nC^6H^{10}O^5$ (amidon) + $nAzO^3H$ = amid. azot. + nH^2O + 12,4 × n » + 13,1 × n.

On voit que la formation des éthers azotiques proprement dits dégage des quantités de chaleur notables, comprises entre 5^{Cal} et 6^{Cal} environ, par équivalent AzO^3H. Pour la nitromannite, la valeur est un peu plus faible par chaque équivalent d'acide fixé.

Au contraire, les polyglucosides dégagent des quantités de chaleur plus fortes : $+11,4$ et $+12,4$ par chaque équivalent d'acide (1).

En tous cas, ces valeurs sont bien plus faibles que la chaleur dégagée par une réaction en apparence similaire, celle de l'acide azotique sur les carbures d'hydrogène, ou sur les phénols. Dans la série benzénique, la chaleur dégagée s'élève ainsi vers $+36^{Cal}$, pour des états comparables (2).

De là cette conséquence fondamentale que l'énergie conservée dans les éthers azotiques proprement dits l'emporte de beaucoup sur l'énergie conservée dans les dérivés nitrés des carbures d'hydrogène.

4. *Éthers sulfuriques.*

L'acide sulfurique dégage également des quantités notables de chaleur, soit avec l'eau, soit avec les alcools. Il forme, en s'unissant avec ces derniers, deux composés normaux, l'un neutre, l'autre acide :

$$2C^2H^6O + SO^4H^2 - 2H^2O \quad \text{et} \quad C^2H^6O + SO^4H^2 - H^2O$$

$$\left.\begin{matrix} C^2H^5-O \\ C^2H^5-O \end{matrix}\right\rangle SO^2, \qquad \left.\begin{matrix} C^2H^5-O \\ H\ -O \end{matrix}\right\rangle SO^2.$$

Les éthers sulfuriques neutres n'ont pas été étudiés jusqu'ici, au point de vue thermique.

---

(1) Voir mon *Essai sur la force des matières explosives*, t. II, p. 3 et suivantes.

(2) Ce Recueil, t. V, p. 566.

Les éthers acides ne sont pas connus à l'état pur, si ce n'est dissous dans l'eau. J'en ai déterminé la chaleur de formation, en la rapportant à tous les corps dissous dans l'eau, condition qui se prête mieux au calcul des mesures expérimentales.

					Cal
$C\ H^4\ O$	$+ SO^4H^2$ dissous $=$	$C\ H^4SO^4$	$+ H^2O$:		$-5,1$
$C^2H^6\ O$	»	$C^2H^6SO^4$	$+ H^2O$:		$-4,7$
$C^3H^8\ O$ normal	»	$C^3H^8SO^4$		»	$-4,0$
» iso.	»			»	$-3,3$
$C^4H^{10}O$ iso.	»	$C^4H^{10}SO^4$		»	$-2,2$
$C^5H^{12}O$ (ferm.)	»	$C^5H^{12}SO^4$		»	$-0,2$
$C^3H^8O^3$	»	$C^3H^8\ O^2SO^4$		»	$-3,2$

Toutes ces valeurs sont négatives, ainsi que celle qui représente la formation de l'éther azotique, calculée de la même manière pour l'état dissous de tous les corps. Elles se rapprochent par là de la formation des éthers des oxacides organiques, la réaction spéciale des acides sur l'eau et l'énergie correspondante étant éliminées dans ce procédé de comparaison.

En fait, l'acide sulfurique concentré, mêlé avec les alcools purs, dégage beaucoup de chaleur, et il n'est guère douteux que ce dégagement subsisterait en tout ou en partie; si l'on pouvait tenir compte de la chaleur mise en jeu par la dissolution dans l'eau des acides éthylsulfuriques purs et analogues.

5. *Éthers des oxacides organiques.*

La chaleur de formation des éthers organiques peut être déterminée par trois procédés différents :

1° En exécutant la synthèse à froid, au moyen de l'alcool pur et anhydre et du chlorure acide : ce qui est un procédé applicable à un grand nombre d'éthers, mais non à tous;

2° En décomposant les éthers à froid par un alcali, ce qui ne réussit qu'avec un petit nombre d'éthers;

3° En comparant la chaleur de combustion des éthers avec la somme de celles de l'alcool et de l'acide générateur.

Parmi ces trois méthodes, les deux premières sont les plus sûres, parce que la chaleur mise en jeu dans la formation des éthers, étant peu considérable, risque d'être noyée dans les erreurs d'expérience, dès que les chaleurs de combustion prennent de grandes valeurs numériques.

Observons en outre que, dans ces comparaisons, il est nécessaire d'envisager les corps correspondants sous des états physiques comparables : ce qui n'est pas possible dans la plupart des cas; par exemple, quand il s'agit d'acides organiques cristallisés.

Les Tableaux suivants contiennent les déterminations connues. J'en ai exécuté quelques-unes, et un grand nombre reposent sur les mesures de chaleurs de combustion de M. Stohmann et de ses élèves.

Acides monobasiques normaux. — Éthers méthyliques et éthyliques.

Éthers méthyliques.	Tout gaz.	Tout liquide.	Tout dissous.
$C\ H^4O + C\ H^2O^2$ = éther + H^2O.	+1,5	−0,1	−1,1
» $C^4H^8O^2$ »	»	−0,9	»
» $C^7H^6O^2$ »	»	+0,4	»
Éthers éthyliques.			
$C^2H^6O + C^2H^4O^2$ »	à 120° −5,5 à 250° −0,6	−2,0	−1,8
» + $C^4H^8O^2$ »	»	−1,2	»
» + $C^7H^6O^2$ »	»	+1,6	»

Acides monobasiques normaux. — Éthers de divers alcools.

				Tout liquide.	Tout solide.
Éther allylacétique	$C^3 H^6 O$	$+ C^2 H^4 O^2$		$-3,9$	»
» propylbenzoïque..	$C^3 H^8 O$	$+ C^7 H^6 O^2$		$+1,1$	»
» isobutylbenzoïque.	$C^4 H^{10} O$	»		$-0,1$	»
» amylbenzoïque....	$C^5 H^{12} O$	»		$-0,9$	»
» phénylbenzoïque..	$C^6 H^6 O$ liq.	»		$+2,2$	»
» »	» sol.	»		$-0,1$	»
» crésylbenzoïque...	$C^7 H^8 O$ sol. (ortho)	»		$-4,1 + S_1$ (1)	»
» xylénylbenzoïque .	$C^8 H^{10} O$ sol (ortho)	»		$-3,3 + S_1$	»
» pseudocuménolbz.	$C^9 H^{12} O$ sol.	»		$-0,8 + S_1$	»
» thymylbenzoïque .	$C^{10} H^{14} O$ sol.	»		$+0,9$	»
eugénolacétique...	$C^{10} H^{12} O^2$ liq.	»		$-2,2$	»
Tribenzoycine sol.......	$C^3 H^8 O^3$ sol.	$+ 3 C^7 H^6 O^2$ sol.;	$3 H^2 O$ sol.	»	$- 3,6$ ou $-1,2 \times 3$
Trilaurine sol..........	»	$+ 3 C^{12} H^{24} O^2$ sol.	id.	»	$+ 5,2$ ou $+1,7 \times 3$
Trimyristine sol........	»	$+ 3 C^{14} H^{28} O^2$ sol.	id.	»	$+ 5,6$ ou $+1,8 \times 3$
Mannite hexabenz......	»	$+ 6 C^7 H^6 O^2$	id.	»	$+11,8$ ou $+1,9 \times 6$
Ether résorcyldibenzoïq.	$C^6 H^6 O^2$ sol.	$+ 2 C^7 H^6 O^2$	id.	»	$- 6,6$ ou $-3,3 \times 2$
» eugénol benzoïq..	$C^{10} H^{12} O^2$ liq.	$+ C^7 H^6 O^2$ sol.	id.	»	$- 4,1 - S_1$
» isoeugénolbenzoïq.	»	»		»	$- 3,7 - S_1$
» butylphénol benz.	»	»		»	$- 4,2 - S_1$

(1) S_1 chaleur de fusion du crésol, ou analogue. Pour le phénol ordinaire $S_1 = + 2,3$.

Toutes ces chaleurs de réaction sont peu considérables. Elles sont négatives pour les acides gras, $C^n H^{2n} O^2$. L'acide benzoïque donne également des valeurs négatives, ou du moins très petites; elles sont voisines entre elles, aussi bien pour les alcools que pour les phénols.

Les dérivés des alcools polyatomiques, glycérine et mannite, calculés pour l'état solide de tous les corps réagissants, fournissent des chiffres positifs, mais faibles. Il y a d'ailleurs ici quelque incertitude, attribuable à la grandeur des chaleurs de combustion des corps qui ont servi à calculer les chaleurs d'éthérification.

Éthers des acides organiques bibasiques.

Donnons d'abord les chiffres les plus sûrs, ceux qui ont été obtenus par voie humide, en décomposant les éthers oxaliques par un alcali.

Éther méthyloxalique : $2CH^4O$ liq....	$+ C^2H^2O^4$ sol.
$= C^4H^6O^4$ crist. $+ 2H^2O$ liq......	$+1^{Cal},6$
Idem éther liquide	$-3,4$
Idem Tous corps dissous ...	$-2,3$ ou $-1,1 \times 2$
Éther éthyloxalique : $2C^2H^6O$ liq....	$+ C^2H^2O^4$ sol.
$= C^6H^8O^4$ liq. $+ 2H^2O$ liq......	$-3,8$;
Idem Tous corps dissous ...	$-3,5$ ou $-1,7 \times 2$
Acide éthyloxalique : C^2H^6O diss. $+ C^2H^2O^4$ diss.	$-3,6$

Ces valeurs concordent avec celles relatives aux acides gras à équivalent peu élevé.

Il ne paraît pas utile de reproduire ici la liste des valeurs calculées d'après les chaleurs de combustion des éthers d'acides bibasiques, ou des éthers d'acides alcools, parce que ces valeurs résultent de la différence entre des nombres trop considérables pour qu'il soit permis d'en tirer des conclusions précises.

On observera seulement que les éthers oxybenzoïques seraient tous formés avec un dégagement de chaleur notable.

	Acide ortho.	Acide para.
$C^7H^6O^3$ sol. + CH^4O liq. = éther liq. + H^2O sol...	+ 6,1	+ 7,4
» + C^2H^6O liq. » ...	+10,3	+15,4
» + C^3H^8O liq. » ...	+10,5	+12,6
» + $C^4H^{10}O$ (iso) liq. » ...	+ 4,0	»

Il y a là, ce semble, l'indice d'une constitution spéciale.

SUR LA THERMOCHIMIE DES ALDÉHYDES ET CONGÉNÈRES;

PAR M. BERTHELOT.

---

§ 1. — NOTIONS GÉNÉRALES.

J'appelle *aldéhyde* tout composé susceptible d'être formé au moyen d'un alcool, par perte d'hydrogène, et de régénérer cet alcool par fixation d'hydrogène. Quatre groupes d'aldéhydes peuvent être distingués :

1° *Les aldéhydes proprement dits,* aptes à fixer un atome d'oxygène en se changeant en acide :

Carbure.	Alcool.	Aldéhyde.	Acide.
CH^3	CH^3	CH^3	CH^3
|	|	|	|
CH^3	$C - H^2$	$C - O$	$C - O$
	\ HO	\ H	\ HO

Les substitutions oxygénées ont lieu ici dans le dernier méthyle de la chaîne.

Les aldéhydes peuvent être monovalents, divalents, mixtes.

On peut les envisager à un double point de vue : soit comme des composés complets, d'après les formules ci-dessus, qui expliquent leurs réactions par des substitutions;

Soit comme des composés incomplets, à cause de leur aptitude à fixer intégralement une molécule d'hydro-

gène, H^2, ou bien un atome d'oxygène, O

$$C^2H^4O[-] + H^2 = C^2H^6O \text{ (alcool)};$$
$$C^2H^4O[-] + O = C^2H^4O^2 \text{ (acide)};$$

ou même une molécule d'eau, pour former des hydrates, à la vérité peu stables,

$$C^2HCl^3O[-] + H^2O = C^2HCl^3O.H^2O.$$

Le dernier point de vue est celui qui explique le mieux la tendance des aldéhydes à former des composés condensés, ou polymères, ainsi que leurs combinaisons avec les alcools et avec les acides, parallèles à celles des glycols. Ces diverses réactions doivent être examinées au point de vue thermochimique.

2° *Les acétones* ou aldéhydes secondaires, qui ne forment pas d'acides simples, par oxydation. Ces composés renferment au moins trois atomes de carbone, la substitution ayant lieu dans un résidu forménique central, c'est-à-dire en dedans des deux méthyles extrêmes : ce qui conserve la possibilité d'un alcool correspondant (alcool secondaire), mais exclut celle d'un acide (à moins qu'on n'en rattache les deux atomes d'oxygène à deux carbones distincts).

Carbure.	Aldéhyde normal.	Acétone.
CH^3 – CH^2 – CH^3	CH^3 – CH^2 – COH	CH^3 – CO – CH^3

Alcool normal.	Alcool secondaire.
CH^3 – CH^2 – $CH^2.OH$	CH^3 – $CH.OH$ – CH^3

Acide normal.

$$\begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ CH^2 \\ | \\ CO.OH. \end{array}$$

Les acétones forment aussi des polymères et des dérivés condensés : on peut donc les envisager également comme des molécules incomplètes.

3° *Les camphres* sont des aldéhydes à caractère spécial : incomplets à un double titre, comme aldéhydes et comme dérivés d'un carbure lui-même incomplet. Le camphre ordinaire, qui en est le type, peut en effet fixer :

Soit une molécule d'hydrogène, pour se changer en alcool, comme tous les aldéhydes

$$C^{10}H^{16}O + H^2 = C^{10}H^{18}O,$$

substitution qui transforme CO en CH.HO;

Soit un atome d'oxygène, pour se changer en acide, comme les aldéhydes normaux

$$C^{10}H^{16}O + O = C^{10}H^{16}O^2,$$

substitution qui change H en OH dans le dernier résidu méthylique;

Soit une molécule d'eau, pour devenir acide campholique

$$C^{10}H^{16}O[-] + H^2O = C^{10}H^{18}O^2,$$

ce qui constitue une réaction toute spéciale aux camphres;

Soit un atome d'oxygène et une molécule d'eau, simultanément, pour devenir acide oxycampholique

$$C^{10}H^{16}O[-] + O + H^2O = C^{10}H^{18}O^3,$$

réaction qui exprime à la fois une substitution et une addition;

Soit trois atomes d'oxygène, pour devenir acide camphorique, réaction semblable à la précédente et qui exprime à la fois une substitution et une addition

$$C^{10}H^{16}O[-] + O^3 = C^{10}H^{16}O^4.$$

Tout ceci doit être étudié au point de vue thermochimique.



4° *Les quinons* sont des composés dérivés de l'un des phénols divalents isomères, tel que l'hydroquinon, $C^6H^6O^2$. Ce corps perd deux atomes d'hydrogène, pour devenir quinon, et il les reprend, pour subir la métamorphose inverse. Les quinons forment un groupe nombreux et important; mais la thermochimie de leurs réactions est à peine ébauchée.

Voici les données thermiques observées jusqu'à présent dans l'étude des aldéhydes.

§ 2. — FORMATION DES ALDÉHYDES AU MOYEN DES ALCOOLS.

Nous allons donner d'abord les nombres relatifs à la transformation d'un aldéhyde en alcool par hydrogénation; ce qui répond, en changeant le signe, à la réaction inverse par laquelle nous avons défini les aldéhydes

$$C^nH^{2p}O + H^2 = C^nH^{2p+2}O, \text{ dégage } + Q$$
$$C^nH^{2p+2}O - H^2 = C^nH^{2p}O \qquad - Q.$$

On aurait d'ailleurs, en rapportant la réaction d'oxydation à l'alcool,

$$C^nH^{2p+2}O + O = C^nH^{2p}O + H^2O, \text{ dégage : } +69 - Q.$$

I. Aldéhydes proprement dits.

1° *Série forménique* [1].

	Tous gaz.	Aldéhyde et alcool liquides.	Aldéhyde et alcool dissous.
$C^2H^4O + H^2 = C^2H^6O$ . .	+8,7	+12,8	+12,3
$C^5H^{10}O + H^2 = C^5H^{12}O$ . .	»	+17,3	»

D'après les formules générales des chaleurs de formation

---

(1) $C^2 + H^4 + O$ gaz: +51,1, liq. . . . . +57,1
$C^4 + H^6 + O$ aldéhyde croton. liq. . . . . +41,9
$C^5 + H^{10} + O$ » valérique liq. . . . . +74,3
$C^7 + H^6 + O$ » benzylique liq. . . . . +25,4
$C^9 + H^8 + O$ » cinnamique liq. . . . . +11,8

par les éléments des alcools et aldéhydes, on aurait pour la réaction ci-dessus :

$$55,1 + 7,3n - (45,7 + 5,7n) = +9,4 + 1,6n;$$

c'est-à-dire que la chaleur dégagée croîtrait de $+1^{Cal},6$, lorsqu'on passe d'une série à la série homologue supérieure.

2° Entre l'alcool et l'aldéhyde benzylique :

$$C^7H^6O + H^2 = C^7H^8O .... +15,4$$

valeur un peu plus faible que le chiffre calculé pour l'alcool $C^7H^{16}O$.

3° Pour le glyoxal (¹), aldéhyde bivalent, comparé au glycol :

$$C^2H^2O^2 \text{ sol.} + 2H^2 = C^2H^6O^2 \text{ liq.} : +27^{Cal},1 \text{ ou } +13,5 \times 2.$$

Ce chiffre deviendrait $+27,1 + S$, en tenant compte de la chaleur de fusion du glyoxal. Il est à peu près double de la chaleur d'hydrogénation de l'aldéhyde éthylique.

4° On a encore, pour l'aldéhyde salicylique (aldéhyde phénol), changé en saligénine (alcool-phénol)

$$C^7H^6O^2 \text{ liq.} + H^2 = C^7H^8O^2 \text{ sol.} : +30^{Cal},6;$$

valeur beaucoup plus forte que les précédentes, même en retranchant la chaleur de solidification de l'alcool.

5° Au contraire, dans la série des sucres ou alcools-aldéhydes, tous solides,

Arabinose	$C^5H^{10}O^5 + H^2$	$+14^{Cal},7$
Glucose	$C^6H^{12}O^6 + H^2$	$+17^{Cal},7$

(¹)

$C^2 + H^2 + O^2$	glyoxal........	+ 85,2 sol.
$C^7 + H^8 + O^2$	saligénine......	+ 59,5 liq.
$C^4 + H^8 + O^2$	aldol	+106,3 liq.
$C^{14} + H^{12} + O^2$	benzoïne	+ 61,7

ce qui rentre dans les valeurs des aldéhydes et alcools de la série grasse.

II. Acétones (¹).

	Tous gaz.	Acétone et alcool liquides.	Tous dissous.
$C^3H^6O + H^2 = C^3H^8O$ (iso)...	+12 env.	+14,3	+17,4
$C^8H^{16}O + H^2 = C^8H^{18}O$ (alcool caprylique)..................	»	+18,7	»

Ces valeurs sont analogues à celles des aldéhydes normaux.

III. Camphre (²).

$C^{10}H^{16}O + H^2 = C^{10}H^{18}O$; Alcool et aldéhyde solides : $+17^{Cal},0$.

Cette valeur est normale, par rapport aux aldéhydes.

IV. Quinon (³).

$C^6H^4O^2 + H^2 = C^6H^6O^2$. Phénol et quinon sol. $+40^{Cal},3$.

Ce chiffre, beaucoup plus fort que les précédents, répond à la diversité des séries et des constitutions. On peut

---

(¹) $C^3 + H^6 + O$ gaz : +58,8, liq................ +66,3
$C^5 + H^{10} + O$ acétone diéthyl................ +79,6
$C^6 + H^{10} + O$ ac. mésitiq.................... +64,7
$C^7 + H^{14} + O$ ac. œnanthiq.................... +80,5
» ac. diisopropyl................ +97,4
» ac. dipropyl.................. +89,3
$C^8 + H^{16} + O$ ac. méthylhexylique........... +94,6
$C^8 + H^8 + O$ acétophénone liq............... +41,9
$C^{13} + H^{10} + O$ benzoph. liq. : +7,4; sol....... +11,8

(²) $C^{10} + H^{16} + O$ camphre droit ou gauche, sol. + 80,3
» inactif...................... + 80,8
$C^{10} + H^{15} + Az + O^3$ α..................... + 89,1
» nitro.................. +125,2
$C^{11} + H^{15} + Az + O$ cyano.................. + 58,5

(³) $C^6 + H^4 + O^2$: +47,0.

le rapprocher du gros chiffre, +30,6, observé avec l'aldéhyde saligénique (p. 63), lequel représente aussi une fonction double, alcool et phénol.

§ 3. — Formation d'un aldéhyde au moyen d'un autre aldéhyde, par hydrogénation.

Il n'existe pas de cas où l'on possède toutes les données expérimentales; mais on peut y suppléer pour quelques cas, et il semble intéressant de les donner :

Aldéhyde crotonique C^4H^6O liq. (par les éléments)... +41,9

L'aldéhyde C^4H^8O répondant à peu près à +68,6, la fixation de H^2 sur l'aldéhyde crotonique dégagerait dès lors : $+26^{Cal},7$.

Pour l'hydrogénation des carbures correspondants de la série grasse, tels que C^3H^6, on a trouvé +39,9, pour l'hydrogénation des alcools correspondants, tels que C^3H^6O : +31,4.

La chaleur dégagée par la fixation de l'hydrogène sans changement de fonction va donc en diminuant, lorsqu'on passe du carbure à l'alcool, puis à l'aldéhyde. Ajoutons qu'elle diminue encore, lorsqu'on passe à l'acide; en effet, entre les acides butyrique, $C^4H^8O^2$, et crotonique, $C^4H^6O^2$, l'écart tombe à $+23^{Cal},1$ (*voir* p. 9).

Il semble dès lors que l'hydrogène fixé perde une dose de plus en plus faible d'énergie, à mesure qu'on s'élève dans la série des fonctions : je parle des corps renfermant un même nombre d'atomes de carbone, sur lesquels s'opère la fixation.

Parmi les acétones, au point de vue de l'hydrogénation, on pourrait citer le cas suivant :

Acétone mésitique $C^6H^{10}O$ liq. (par les éléments).... +64,7

Si ce corps $+H^2$ fournissait un acétone, $C^6H^{12}O$, ce

dernier devrait répondre, d'après la formule générale de la page 63, à $+83,4$. L'écart $+18,7$ entre les deux nombres est d'ailleurs un peu plus faible que le nombre signalé plushaut pour l'aldéhyde crotonique ($+26,7$).

Poursuivons ces comparaisons : on peut envisager encore une relation d'hydrogénation entre le camphre $C^{10}H^{16}O$ et l'aldéhyde de la série normale $C^{10}H^{20}O$ (supposé solide) : la différence calculée serait $+26$ env. Avec l'acétone isomère, on aurait $+29,5$ env. Ces valeurs répondraient à la fixation de $2H^2$, soit $+13$ à $+14^{Cal}$ par molécule d'hydrogène fixée sans changement de fonction.

Ces chiffres sont voisins de la moitié de celui trouvé pour la fixation d'une seule molécule, H^2, sur l'aldéhyde crotonique; c'est-à-dire que l'hydrogène dégagerait moitié moins de chaleur en se fixant sur le camphre que sur un aldéhyde normal. Mais il convient d'observer que cette fixation, telle qu'elle est évaluée ici, répondrait à une transformation de plus : celle du générateur cyclique du camphre dans un carbure normal non saturé $C^{10}H^{16}$; transformation qui répond à la rupture de l'anneau cyclique, laquelle représente un travail spécial et par conséquent une absorption de chaleur (ce Recueil, t. V, p. 539). Si l'on en tient compte, on reconnaît que les phénomènes thermiques demeurent ici en définitive dans l'ordre de grandeur relative qui convient.

§ 4. — Formation des acides au moyen des aldéhydes par oxydation.

Cette formation n'a lieu qu'avec les aldéhydes proprement dits. Elle résulte de la fixation d'un atome d'oxygène, équivalente à une transformation du groupe COH en COOH (*voir* p. 60). On peut l'envisager aussi comme un phénomène d'addition, répondant à la saturation par l'oxygène d'une molécule incomplète (p. 60).

Voici les chiffres mesurés.

Aldéhydes monovalents.

	État : gaz normaux.	Acide et aldéhyde liquides.	Acide et aldéhyde solides.
$C^2H^4O + O = C^2H^4O^2$...	+56,1	+60,1	»
$C^5H^{10}O + O = C^5H^{10}O^2$...	»	+60,4	»
$C^4H^6O + O = C^4H^6O^2$...	»	+63,8	»
$C^7H^6O + O = C^7H^6O^2$...	»	+66,5	»
$C^{10}H^{16}O + O = C^{10}H^{16}O^2$... (Camphre.) (Acide camphique.)	»	»	+48,8

Ces valeurs sont à peu près les mêmes pour les acides gras et pour l'acide benzoïque; sauf une tendance sensible à un petit accroissement, corrélatif de l'accroissement du poids moléculaire.

Pour le camphre, on trouve une valeur moindre, attribuable à sa constitution spéciale. On sait, d'ailleurs, que l'oxydation du camphre est plus difficile que celle des aldéhydes de la série grasse.

Le camphre donne lieu, en outre, par une oxydation limitée également à un atome d'oxygène, à d'autres composés, appartenant à la famille des olides, c'est-à-dire à des anhydrides d'acides $C^{10}H^{18}O^3$, anhydrides isomériques avec l'acide camphique. Or ces olides ont une chaleur de formation plus forte que leur isomère : de $+14^{Cal},7$, par exemple, pour l'acide ci-dessus. Ce résultat est, en réalité, la somme de trois effets, savoir : l'oxydation du camphre, l'hydratation simultanée des produits, laquelle tend à produire un acide alcool, $C^{10}H^{18}O^3$, et la perte d'eau, H^2O, qui change cet acide en anhydride (olide).

Aldéhydes divalents.

Glyoxal .... $C^2H^2O^2$sol. $+O = C^2H^2O^3$(ac. oxygl.) sol. : + 45,6
(Deux fois aldéhyde.) » $+O^2 = C^2H^2O^4$(ac. oxal.) sol. : +112,5 ou +56,2×2

Ald. salicyl. (Aldéhyde phénol, dérivé d'un alc. phénol.) $C^7H^6O^2$ liq. + O = $C^7H^6O^3$ (ac. salic.) sol. : + 72,6 (1)

Furfurol ... $C^5H^4O^2$ liq. + O = $C^5H^4O^3$ (ac. pyrom.) sol. : + 66,0 (2)

Les deux premiers nombres peuvent être comparés à l'oxydation des aldéhydes monovalents normaux : ils sont plus faibles, le premier surtout.

Le dernier se rapprocherait de ceux des aldéhydes normaux, si l'on en retranchait la chaleur de solidification du furfurol. Il en est de même pour l'oxydation de l'aldéhyde salicylique, quoiqu'elle surpasse un peu celle de l'aldéhyde benzoïque, rapporté à des états physiques similaires de l'acide et de l'aldéhyde.

§ 5. — Formation des acides au moyen des aldéhydes par hydratation.

On ne connaît les mesures thermiques que pour deux exemples de cette réaction : l'un est relatif au camphre, l'autre au glyoxal : les valeurs sont à peu près les mêmes :

$$C^{10}H^{16}O \text{ sol.} + H^2O \text{ sol.} = C^{10}H^{18}O^2 \text{ sol.} : +4,1,$$
$$C^2H^2O^2 \text{ sol.} + H^2O \text{ sol.} = C^2H^4O^3 \text{ sol.} : +4,7.$$

§ 6. — Condensation des aldéhydes. — Polymères.

I. *Aldéhydes proprements dits.* — Le caractère incomplet des aldéhydes se manifeste surtout par leur aptitude à la réunion de plusieurs molécules en une seule : cette réunion est, tantôt une simple polymérisation, accompagnée souvent par un changement de fonction ; tantôt une

(1) Ce chiffre devrait être diminué de 3^{Cal} ou 4^{Cal}, chaleur de solidification de l'aldéhyde $C^7H^6O^2$, pour rendre l'état physique de l'acide et de l'aldéhyde comparables.

(2) *Idem.*

combinaison véritable de deux molécules, identiques ou différentes, avec perte d'eau.

Passons en revue les valeurs thermiques, relatives à ces différents phénomènes.

1° L'aldéhyde méthylique forme, par ses condensations successives, des alcools-aldéhydes, $C^nH^{2n}O$, qui sont une fois aldéhyde et $(n-1)$ fois alcools. C'est ainsi que se constituent les sucres, dont M. Fischer a réalisé la synthèse. Malheureusement la chaleur de formation de l'aldéhyde méthylique est inconnue. Mais, d'après la formule rappelée à la page 76, elle serait, dans l'état liquide, voisine de $+51^{Cal},4$. Nous avons d'ailleurs, pour les composés solides :

		Chaleur de formation.
Arabinose et xylose.....	$C^5H^{10}O^5 = 5CH^2O$	$+258,8$ ou $+51,2 \times 5$ $+255,8$ ou $+51,2 \times 5$
Glucose et isomères....	$C^6H^{12}O^6 = 6CH^2O$	de $+302,6$ ou $+50,4 \times 6$ à $309,9$ ou $+51,6 \times 6$
Glucoheptose..........	$C^7H^{14}O^6 = 7CH^2O$	$+359,2$ ou $+51,2 \times 7$

Ce sont là des relations aussi régulières que pour la condensation polymérique de l'acétylène (ce Recueil, t. V, p. 518); sauf cette différence que la formation des polymères d'aldéhydes ne répond qu'à des pertes d'énergie nulles ou à peu près, tandis que la perte d'énergie est énorme dans la formation des polymères de l'acétylène. La différence est liée avec cette circonstance que la formation des polymères d'aldéhyde ne donne lieu à aucune saturation interne, ou liaison cyclique, dans la molécule polymérisée; tandis que l'accumulation de ces liaisons caractérise les polyacétylènes.

2° L'aldéhyde éthylique, C^2H^4O ($+57,1$ liq.) produit, par une condensation semblable, un aldéhyde-alcool, l'aldol,

Aldol........................ $C^4H^8O^2 = 2C^2H^4O$,
Chaleur de formation par éléments : $+106,3$ ou $+53,1 \times 2$.

Soient, en effet, 2 molécules d'aldéhyde liquide, formant l'aldol liquide :

Chaleur absorbée.

$$\begin{matrix} CH^3 & + & CH^3 & = & CH^3 & & COH \\ | & & | & & | & & | \\ COH & & COH & & CHOH & - & CH^2 \end{matrix} \qquad -7^{Cal},9.$$

Ici il y a un gain d'énergie de — $7^{Cal},9$; gain faible, mais qui explique la nécessité d'une réaction simultanée pour opérer la transformation. Si on la rapportait à l'état gazeux, la différence, c'est-à-dire la chaleur absorbée, se rapprocherait de zéro, en raison de la condensation résultant de la réduction de deux molécules en une seule.

Il existe aussi deux polymères de l'aldéhyde éthylique, à formule triplée,

$$C^6H^{12}O^3 = 3C^2H^4O.$$

Métaldéhyde solide (chaleur de formation par les éléments).	$+174,0$ ou $+58,0 \times 3$
Paraldéhyde liquide..........	$+166,6$ ou $+55,5 \times 3$

Mais les fonctions de ces polymères sont mal connues. En tous cas, la relation précédente subsiste, c'est-à-dire que la variation d'énergie est minime dans la polymérisation de l'aldéhyde.

3° On doit rattacher à l'aldol, $C^4H^8O^2$, alcool-aldéhyde, l'aldéhyde crotonique, C^4H^6O, aldéhyde simple, qui en diffère par les éléments de l'eau,

$$C^4H^8O^2 = C^4H^6O + H^2O.$$

Aldol. Produits.

$+106,3 \mid +41,9+69,0=+110,9$; tous corps liquides.

D'après ces chiffres, la déshydratation de l'aldol répond à un dégagement de chaleur, de $4^{Cal},9$ pour l'état liquide. Mais si on le rapportait à l'état gazeux, ce chiffre deviendrait probablement négatif, à cause du changement du nombre des molécules.

4° La benzoïne solide dérive de 2 molécules d'aldéhyde benzylique liquide: $C^{14}H^{12}O^2 = 2C^7H^6O$; elle est comparable à l'aldol. Or, l'aldéhyde benzylique possède une chaleur de formation par les éléments égale à + 25,4; la benzoïne : + 61,7 — S; dès lors la réaction, rapportée à l'état liquide, dégage : + 10,9 — S.

Il y a ici un dégagement de chaleur sensible, comme pour l'aldol.

Développons cette comparaison entre les alcools-aldéhydes, envisagés dans leurs réactions parallèles : elle est d'autant plus intéressante qu'elle fournit une première indication, relative aux réactions analogues des sucres.

(1) L'aldol fixe un double atome d'hydrogène, H^2, pour former un glycol.

Chaleur dégagée, état liquide.

$$\begin{array}{ll} CH^3 & CH^2OH \\ | & | \\ CHOH - & CH^2 \end{array} \quad + 20^{Cal} \text{ environ.}$$

Or l'aldéhyde valérique, en fixant H^2, pour former un alcool monovalent, dégage + 17,3.

Avec les sucres, on a trouvé de 15^{Cal} à 18^{Cal} (p. 63).

(2) L'aldol fixe aussi un atome d'oxygène, O, en formant un acide oxybutyrique

Chaleur dégagée.

$$\begin{array}{ll} CH^3 & COOH \\ | & | \\ CHOH - & CH^2 \end{array} \quad + 74,9.$$

Cette valeur est un peu plus forte que celle qui répond au changement de l'aldéhyde éthylique en acide acétique (+ 60^{Cal}).

(3) Enfin, le changement de l'isobutylène liquide en aldol liquide (alcool-aldéhyde)

$$C^4H^8 + O^2 = C^4H^8O^2, \text{ dégagerait environ : } +98^{Cal};$$

chiffre qui répond sensiblement à la somme des deux réac-

tions suivantes, où la correspondance des états physiques est observée :

$$C^2H^4 + O = C^2H^4O, \text{ tous gaz...} \quad +65,7$$
$$C^2H^6 + O = C^2H^6O, \text{ tous gaz...} \quad +36,5$$
$$+102,2$$

Passons à la benzoïne. Soient deux molécules d'aldéhyde benzylique (liquide) formant la benzoïne (solide) ([1])

$$\underset{\displaystyle COH}{\overset{\displaystyle C^6H^5}{|}} + \underset{\displaystyle COH}{\overset{\displaystyle C^6H^5}{|}} = \underset{\displaystyle CHOH}{\overset{\displaystyle C^6H^5}{|}} - \underset{\displaystyle C^6H^4}{\overset{\displaystyle COH}{|}} \quad \text{dégage } +10,9,$$

ou plutôt, pour l'état solide $+10,9 - 2S_1$,

S_1 étant la chaleur de solidification de l'aldéhyde benzylique.

(1) La benzoïne fixe H^2, pour se changer en glycol stilbénique, dont la chaleur de formation est inconnue,

$$\underset{\displaystyle CHOH}{\overset{\displaystyle C^6H^5}{|}} - \underset{\displaystyle C^6H^4}{\overset{\displaystyle CH^2OH}{|}}.$$

(2) Elle fixe aussi un atome d'oxygène, O, en formant l'acide benzilique ou diphénylglycolique, solide

Chaleur dégagée.

$$\underset{\displaystyle CHOH}{\overset{\displaystyle C^6H^5}{|}} - \underset{\displaystyle C^6H^4}{\overset{\displaystyle COOH}{|}} \quad +53,4;$$

cette valeur est inférieure à la chaleur dégagée dans la formation de l'acide acétique par l'aldéhyde, et elle présente, par rapport à la formation de l'acide oxybutyrique par l'aldol, un écart en moins de $21^{Cal},5$. Or cet écart est corrélatif de celui qui existe entre les formations parallèles de l'aldol et de la benzoïne, par les aldéhydes correspondants; soit, d'après ce qui précède: $7,9 + 10,9 = 18^{Cal},8$,

([1]) On a écrit ici les formules d'une façon un peu différente de celles qui ont été proposées, afin d'en montrer le parallélisme avec l'aldol.

dégagée en plus par la benzoïne et qui, dès lors, se retrouveront en moins dans la réaction ultérieure.

(3) Enfin la transformation du stilbène solide, $C^{14}H^{12}$, en benzoïne solide, est similaire avec celle du butylène en aldol

$$C^{14}H^{12} + O^2 = C^{14}H^{12}O^2 \text{ dégage : } +109{,}8.$$

Or ce chiffre surpasse de 12^{Cal} environ la chaleur de la réaction parallèle du butylène. L'écart devrait être accru de la chaleur de fusion du stilbène; son signe et sa valeur absolue sont d'accord avec les considérations précédentes.

Ainsi, le parallélisme des réactions se traduit par des phénomènes thermiques analogues; mais avec des différences également parallèles, et qui tiennent à celles des séries génératrices.

5° Indiquons encore la condensation polymérique, en vertu de laquelle le furfurol se transforme en une matière noire et insoluble (1)

$$3C^5H^4O^2 = C^{15}H^{10}O^5 + H^2O : -4{,}8;$$

cette valeur ne surpasse guère les erreurs d'expérience.

II. *Acétones.* — Les acétones donnent lieu à des phénomènes de condensation, comme les aldéhydes. Nous ne pouvons signaler de relations thermiques que pour un petit nombre de cas, lesquels ne représentent pas la formation des polymères, mais la combinaison de deux molécules acétoniques avec perte d'eau : réaction comparable à celle des éthers, parce que le nombre des molécules ne change pas. Telle est la transformation de l'acétone ordinaire en acétone mésitique :

Acétone mésitique : $C^3H^6O + C^3H^6O = C^6H^{10}O + H^2O$,
Pour l'état liquide : $2 \times 66{,}3 = +132{,}6 \mid +64{,}76 + 9{,}0 = +133{,}7$.

(1) Chaleur de formation du produit condensé... $+75{,}3$
Furfurol $C^5 + H^4 + O^2$...................... $+49{,}7$



Cette transformation répond donc à un phénomène thermique très faible et douteux : +1,1 ; de même que la formation des éthers composés. Elle rentre en réalité dans le paragraphe suivant.

§ 7. — Combinaison entre les aldéhydes.

Deux aldéhydes peuvent se combiner, ce qui arrive dans la synthèse de l'aldéhyde cinnamique. On a, tous les corps liquides,

$$C^2H^4O + C^7H^6O = C^8H^8O + H^2O : -1,7$$
$$57,1 + 25,4 = +82,5 \mid 11,8 + 69,0 = +80,8.$$

Le phénomène thermique est presque nul.

Les acétones et les aldéhydes s'unissent entre eux de la même manière :

Benzalacétone : $C^3H^6O + C^7H^6O = C^{10}H^{10}O + H^2O$,
Produits liquides : $66,3 + 25,4 = 91,7 \mid +25,5 + 69,0 = +94,5$
Chaleur dégagée : $+ 2,8$

§ 8. — Transformation des aldéhydes en carbures d'hydrogène.

Les aldéhydes et les acétones peuvent être changés, par voie directe ou indirecte, en carbures d'hydrogène, avec séparation d'eau.

Aldéhyde éthylique :	C^2H^4O liq. = C^2H^2 gaz. + H^2O liq...	$-46,2$
Aldéhyde propylique :	C^3H^6O liq. = C^3H^4 gaz. + H^2O liq...	$-46,4$ env.
Acétone :	» ...	$-49,9$

Ces valeurs sont voisines entre elles, mais très différentes des chiffres relatifs à la déshydratation des alcools :

C^2H^6O liq. = C^2H^4 gaz. + H^2O liq. : $-15,5$
$C^2H^6O^2$ liq. = C^2H^2 gaz. + $2H^2O$ liq. : $-32,4$ ou $-16,2 \times 2$
C^3H^6O (alcool allylique) liq. = C^3H^4 gaz. + H^2O liq. : $-16,3$

L'écart thermique est de 30^{Cal} pour les aldéhydes, de 35^{Cal} pour les acétones.

De là résulte une conséquence importante, qui correspond à la différence des chaleurs de formation par les éléments des alcools, des aldéhydes et des acétones : à savoir que *l'hydratation des carbures d'hydrogène,* si elle n'est pas accomplie dans des conditions extrêmement ménagées, *produira un aldéhyde et surtout un acétone, de préférence à un alcool;* ce dernier pouvant se produire d'abord, mais se transformant aussitôt, de façon à passer inaperçu dans la suite de la réaction.

C'est en raison de cette condition thermique, ignorée jusqu'à présent, que l'hydratation de l'acétylène produit d'ordinaire l'aldéhyde, au lieu d'alcool vinylique, et celle de l'allylène, l'acétone : il en est ainsi parce que les hydrates alcooliques de ces deux carbures n'offrent pas une stabilité suffisante pour être obtenus dans les conditions ordinaires.

On sait que la même chose arrive, précisément pour la même raison, dans la déshydratation partielle du glycol : les agents communs de déshydratation produisant l'aldéhyde, de préférence à l'éther glycolique isomère, lequel se transformerait à mesure, s'il pouvait prendre naissance.

En effet, j'ai expliqué ailleurs cette dernière différence dans les réactions par les mesures thermiques, d'après lesquelles

$C^2H^4O^2$ liq. = C^2H^4O éther liq. + H^2O liq. absorbe : $-19,0$
$C^2H^4O^2$ liq. = C^2H^4O aldéhyde liq. + H^2O liq. dégage : $+13,8$

On voit que la chaleur de formation de l'éther glycolique est inférieure de $32^{Cal},8$ à celle de l'aldéhyde. C'est d'ailleurs, à la valeur absolue près, le même écart signalé plus haut (p. 33) entre les aldéhydes et les alcools isomères.

§ 9. — Homologie, isologie, isomérie.

I. *Aldéhydes proprement dits.* — La chaleur de formation du premier terme, l'aldéhyde méthylique CH^2O,

malgré son importance, n'a pas été déterminée. Elle doit être voisine de $+51^{Cal}$ pour le corps liquide et de $+45^{Cal}$ pour le corps gazeux, d'après les relations d'homologie. En effet

Série forménique.	Formation par les éléments. État gazeux.	Liquide.	Différence.
Aldéhyde éthylique C^2H^4O...	+51,1	+57,1	+17,2 = +5,7 × 3.
Aldéhyde valérique $C^5H^{10}O$...	»	+4,37	

On aurait dès lors pour la chaleur de formation d'un aldéhyde liquide, $C^nH^{2n}O$:

$$+45,7+5,7\times n.$$

Série benzénique.		
Aldéhyde benzylique C^7H^6O liq...	(par les éléments)	+25,4
Aldéhyde cinnamique C^9H^8O liq...	»	+11,8

Entre l'aldéhyde éthylique et l'aldéhyde benzylique liquides (C^6H^5 substitué à CH^3), l'écart est : +31,7.

Or, entre l'éthane et le toluène gazeux, nous avons trouvé un écart : +28,7.

Entre l'alcool éthylique et l'alcool benzylique, liquides : +29,1.

Entre l'acide acétique et l'acide benzoïque, solides : +25,5.

Tous ces nombres sont du même ordre de grandeur :

La moyenne serait $+29^{Cal}$ environ, pour C^6H^5 substitué à CH^3, et par conséquent +23,5 environ pour C^6H^5 substitué à H.

Entre les aldéhydes benzylique et cinnamique pour une différence C^2H^2, on trouve, d'autre part : $+13^{Cal},6$, et entre les acides correspondants : +12,9. C'est à peu près le même chiffre.

Nous ne connaissons pas d'autres termes de comparaison.

Il n'existe non plus aucune donnée thermique connue, relative à l'isomérie entre les aldéhydes proprement dits,

tels que l'aldéhyde butylique normal et l'aldéhyde isobutylique, par exemple, ou les divers aldéhydes oxybenzoïques.

II. *Acétones.*

1° Homologues :

		Formation par les éléments; composé liquide.	Différence.
Acétone diméthylique (ordin.)	C^3H^6O	+66,3	13,3 ou +6,6 × 2
» diéthylique	$C^5H^{10}O$	+79,6	
» dipropylique	$C^7H^{14}O$	+89,3	9,7 ou +4,8 × 2

On aurait dès lors pour la chaleur de formation d'un acétone normal, c'est-à-dire dérivé de 2 molécules du même carbure, en moyenne

$$49,2 + 5,7\,n.$$

Cette valeur est un peu plus forte que pour les aldéhydes normaux : ce qui correspond avec la difficulté plus grande que l'on rencontre pour former des produits d'addition avec les acétones.

2° Isomérie : Dans la série même des acétones, les corps isomères paraissent offrir des chaleurs de formation sensiblement différentes, suivant leur constitution

Acétone œnanthique	$C^7H^{14}O$	+ 80,5	16,9
» diisopropylique	»	+ 97,4	

Mais il conviendrait de vérifier si les corps étudiés étaient absolument purs. En effet, l'acétone méthylhexylique, $C^8H^{16}O$, répond à + 94,6; ce qui ferait + 14,1 pour la différence homologue avec l'acétone œnanthique, différence qui semble excessive.

3° Substitution phénylée :

Acétophénone C^8H^8O
ou $CH^3 - CO - C^6H^5$ liq. (par les éléments)....... + 41,9

Ce corps, comparé à l'acétone ordinaire, fournit une

différence de $+24^{Cal},4$ pour la substitution du phényle au méthyle, C^6H^5 à CH^3. C'est à peu près le même chiffre que pour les acides acétique et benzoïque; mais cette valeur est sensiblement plus faible que la différence entre les aldéhydes correspondants (+31,7).

Benzophénone $C^{13}H^{10}O$ ou $C^6H^5-CO-C^6H^5$
(par les éléments) — sol.: $+11^{Cal},8$; liq............ $+7^{Cal},4$

La seconde substitution du méthyle au phényle répond ici à +25,7 : ce qui donne une valeur voisine de la précédente.

III. *Camphres.*

Dans l'état de nos connaissances actuelles, nous n'avons à comparer que les isoméries des camphres.

Au point de vue des pouvoirs rotatoires :

$C^{10}H^{16}O$ sol.	droit ou gauche. Chal. de formation.	+80,3
»	inactif..........................	+80,8

Ce sont des valeurs sensiblement identiques.

Rappelons enfin l'isomérie, fort obscure jusqu'ici, du carvol et du carvacrol. Leur formation par les éléments dégage :

Carvol liq. $C^{10}H^{14}O$: +51,3; carvacrol liq. $C^{10}H^{14}O$: +71,2

La différence thermique répondrait au changement d'un alcool, ou d'un éther, en un phénol plus stable.

IV. *Isomérie des aldéhydes avec les autres fonctions.*

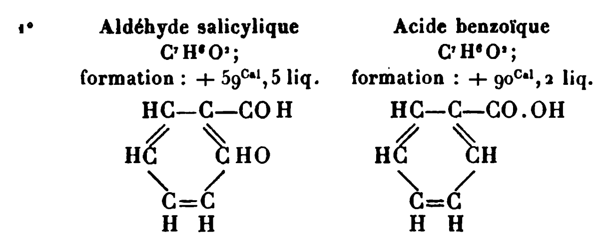
L'isomérie des aldéhydes et des acétones vient d'être examinée. Leur isomérie avec les alcools l'a été également plus haut. Rappelons seulement celle de l'alcool allylique avec l'aldéhyde propylique et l'acétone. Voici les chaleurs de formation de ces trois corps liquides par les éléments

Alcool allylique.	Aldéhyde propylique.	Acétone.
+47,2	+64,0 env.	+66,3

chiffres dont la progression répond à celle des fonctions et de la stabilité relative des composés.

L'isomérie entre les acides et les aldéhydes peut exister pour deux cas, savoir les aldéhydes polyatomiques et les anhydrides. Voici les faits connus au point de vue thermique

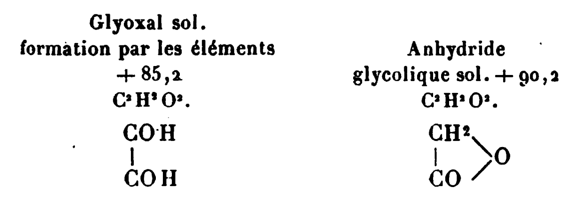
Aldéhydes polyatomiques.



Le changement isomérique d'un aldéhyde phénol en acide dégagerait ici : + 32^{Cal},4.

2° L'aldéhyde complexe méthylprotocatéchique, $C^8H^8O^3$, solide, a une chaleur de formation : + 115,7. Or, il est isomère avec l'acide méthylparaoxybenzoïque (chaleur de formation +135,2), ainsi qu'avec de nombreux acides, dérivés de la benzine par des voies différentes, et dont la chaleur de formation varie, suivant leur constitution, de + 135 à + 152. Il serait trop long de discuter ici en détail ces diverses constitutions; il suffira de remarquer que la transformation de cet aldéhyde en l'un quelconque des acides isomères dégage toujours de la chaleur; depuis + 20^{Cal} jusqu'à + 35^{Cal}.

Anhydrides.



Le changement du premier composé dans le second répond à un dégagement de $+5^{Cal},0$.

On aurait aussi à envisager l'isomérie des aldéhydes avec les éthers; mais je ne connais pas d'exemple pour lequel on possède les valeurs thermiques convenables.

§ 10. — Dérivés divers des aldéhydes.

1. Les aldéhydes, acétones, camphres, quinons, offrent des dérivés nombreux et importants; mais l'étude thermique de la plupart de ces corps n'est pas faite. Elle offrirait sans doute des circonstances très importantes pour la prévision et l'interprétation des phénomènes, ainsi que le montrent les indications données dans les paragraphes précédents.

Voici cependant quelques réactions réelles, dont il serait facile de multiplier les exemples, en théorie et même en pratique. On a fait les calculs, de façon à maintenir la correspondance des états physiques.

1° *Synthèse des acides alcools :*

$CH^2O^2 + C^2H^4O = C^3H^6O^3$ (ac. lactique), tous corps liquides : $+8^{Cal},8$
$+101,5 + 57,1 = +158,6 \mid +167,4$

$CH^2O^2 + C^7H^6O = C^8H^8O^3$ (ac. phénylglycolique) sol. : $+12,7 - S$ (1)
$+101,5 + 25,4 = +126,9 \mid +139,6$

2° *Décomposition des acétones en acide et carbure d'hydrogène :*

C^3H^6O liq. + H^2O gaz. = $C^2H^4O^2$ liq. + CH^4 gaz : $+11^{Cal},7$
$+66,3 + 58,1 = 124,4 \mid +117,2 + 18,9 = 136,1$

C^8H^8O (acétophénone) liq. + H^2O gaz. = $C^7H^6O^2$ liq. + CH^4 gaz : $+10^{Cal},8$
$+41,9 + 58,1 = +100,0 \mid +91,9 + 18,9 = +110,8$

$C^{13}H^{10}O$ sol. + H^2O sol. = $C^7H^6O^2$ sol. + C^6H^6 sol. : $+10^{Cal},2$
$+11,8 + 70,4 = +82,2 \mid +94,2 - 1,8 = +92,4$

(1) S, chaleur de solidification de l'acide.

3° L'étude des acides acétoniques devrait trouver ici sa place; mais les données thermiques connues sont insuffisantes pour permettre de l'aborder. On dira quelques mots de l'acétylacétone et des dérivés acétylés dans le Mémoire consacré aux acides.

§ 11. — DÉRIVÉS DES ALDÉHYDES PAR SUBSTITUTION.

1. Les seuls dérivés pour lesquels nous possédions des données sont les éthers d'aldéhydes (*voir* p. 48) et les composés des aldéhydes obtenus par substitution chlorée, bromée, iodée, etc.

Ces dérivés appartiennent à plusieurs familles et ils diffèrent, suivant que la substitution a lieu dans le résidu méthylique, représentatif de la fonction aldéhydique, ou dans le noyau hydrocarboné fondamental.

CH^2 | COH	produit	CH^2Cl | COH ,	et	CH^3 | COCl	CH^3 | CO,OH
Aldéhyde.		Ald. chloré.		Chlorure acétique.	Acide acétique.

La première substitution engendre un composé doué de la fonction aldéhydique; la seconde produit un chlorure acide, c'est-à-dire un composé que l'eau décompose en produisant un acide organique et de l'acide chlorhydrique (ou bromhydrique, ou iodhydrique).

2. Comparons d'abord la chaleur de formation de ces deux composés isomériques. Un seul exemple a été étudié, celui des dérivés de l'aldéhyde ordinaire, par M. Rivals.

C^2H^3ClO aldéhyde chloré liquide. Chaleur de formation...	+63,4
C^3H^3ClO chlorure acétique liq. Chaleur de formation	+64,7

Leur chaleur de formation diffère à peine, malgré la diversité des fonctions.

Le chloral, C^2HCl^3O ($+77^{Cal},0$ depuis les éléments, composé liquide), appartient à la même famille que l'aldé-

hyde chloré. Le chlorure acide isomérique n'a pas été étudié : mais d'après les analogies, sa chaleur de formation doit être voisine de $+79^{Cal}$; ce qui est conforme au résultat précédent.

3. Les aldéhydes chlorés proprement dits sont susceptibles de polymérisation, comme les aldéhydes. Leurs polymères sont des composés blancs, solides, amorphes, formés avec des dégagements de chaleur très notables :

$$nC^2H^3ClO \text{ liq.} = (C^2H^3ClO)^n, \text{ dégage } +7^{Cal},3 \times n,$$
$$nC^2HCl^3O = (C^2HCl^3O)^n, \quad \text{»} \quad +8^{Cal},9 \times n.$$

Il faudrait retrancher 2^{Cal} ou 3^{Cal} par molécule d'aldéhyde génératrice, pour tenir compte de la chaleur de solidification de ces composés.

4. Attachons-nous particulièrement aux chlorures acides. Leur propriété fondamentale est d'être décomposés par l'eau avec dégagement de chaleur. Dans la série des chlorures des acides gras, ce dégagement de chaleur est à peu près le même pour les divers chlorures, l'acide organique et l'hydracide étant supposés dissous,

$$C^2H^3ClO \text{ liq.} + H^2O + \text{eau} = C^2H^4O^2 \text{ diss.} + HCl \text{ diss.},$$

On en déduit la chaleur de transformation des corps anhydres, en retranchant du chiffre obtenu les chaleurs de dissolution des acides, soit $-17,4+D$; 17,4 se rapportant à l'acide chlorhydrique et D étant la chaleur relative à l'acide, quantité ordinairement petite pour les acides organiques liquides.

La chaleur dégagée reste ainsi positive en général : elle l'est surtout, si l'on regarde l'eau réagissante, H^2O, comme offrant l'état gazeux, afin de correspondre à l'état de HCl gazeux : ce qui diminue le nombre 17,4 de $10^{Cal},9$. Il reste seulement $-5^{Cal},5+D$ à retrancher de la chaleur dégagée dans la réaction de l'eau sur le chlorure acide.

Le nombre ainsi obtenu représente la substitution de OH à Cl, ou, si l'on aime mieux, de CO^2H à COCl.

En fait, voici la chaleur dégagée par la réaction ci-dessus :

Chlorure acide + H^2O = Acide + H Cl.

Chlorure.		Acide.	Tout gaz.	Chlorure et acide liquide ([1]). HCl gaz. H^2O gaz.	Chlorure et acide liquide ([1]). HCl gaz. H^2O liq.	Chlorure et acide liquide ([1]). Produits dissous dans une grande quantité d'eau.
						Cal
C^2H^3ClO	ac. acétique................	$C^2H^4O^2$	+12,6	+16,4	+ 5,5	+23,3
$C^2H^2Cl^2O$	» (solide).........	$C^2H^3ClO^2$	»	+21,0	+10,1	+24,2
C^2Cl^4O	» (solide).........	$C^2HCl^3O^2$	»	+15,6	+ 4,7	+24,8
C^4H^7ClO	ac. butyrique..............	$C^4H^8O^2$	»	+14,7	+ 3,8	+21,7
»	» iso....................	$C^4H^8O^2$	»	+13,1	+ 2,2	+20,2
C^5H^9ClO	ac. valér. (valériane)........	$C^5H^{10}O^2$	»	+13,4	+ 2,5	+20,2
»	ac. valér. (alc. de ferment.).	$C^5H^{10}O^2$	»	+12,7	+ 2,8	+20,6
»	ac. triméthylacét. (solide)...	$C^5H^{10}O^2$	»	+ 8,0	− 2,9	+14,4

([1]) Sauf les trois acides indiqués comme solides.

De même, pour les bromures et les iodures acides, décomposés par un excès d'eau :

	Hydracide gazeux		
	H^2O gaz.	H^2O liq.	Produits dissous.
C^2H^3BrO.........	+13,8	+2,9	+23,3
C^2H^3IO...........	+12,7	+1,8	+21,4
C^4H^7BrO.........	+12,8	+1,9	+22,4
Iso...............	+13,0	+2,1	+22,7
C^5H^9BrO.........	+12,6	+1,7	+22,4

De même le chlorure malonique, dérivé d'un acide bibasique solide :

	H^2O, HCl gaz.	H^2O liq. HCl gaz.	Produits dissous.
$C^3H^2Cl^2O^2$...	+45,4	+20,6	+44,2 ou +22,1 × 2

Si nous passons aux dérivés benzéniques, ces valeurs changent tout à fait, car nous trouvons des nombres bien différents pour le chlorure benzoïque. En fait, ce corps n'est décomposé par l'eau que lentement et difficilement, et ce résultat s'explique par la faiblesse de la chaleur dégagée :

$$C^7H^5ClO \text{ liq.} + H^2O + \text{eau} = C^7H^6O^2 \text{ diss.} + HCl \text{ diss.}$$

Acide et chlorure liquides.		
H^2O et HCl gaz.	H^2O liq. et HCl gaz.	Produits dissous.
+6,5	−4,4 (1)	+4,2

On ne connaît pas d'ailleurs d'aldéhyde chloré isomérique avec le chlorure benzoïque ; bien que la théorie n'en exclue pas l'existence.

Le chlorure homologue (orthotoluique) C^8H^7ClO fournirait une valeur voisine ; car sa chaleur de formation

(1) −6,7 acide benzoïque solide.

par les éléments (+57,6) surpasse seulement de $3^{Cal},7$ celle du chlorure benzoïque (+53,9). Sa réaction sur l'eau, rapportée à l'acide et au chlorure liquides, l'eau et l'hydracide gazeux, fournirait une valeur voisine de $+11^{Cal}$.

De même le chlorure phtalique (bivalent) fournit une valeur intermédiaire entre celles que l'on a observées avec l'aldéhyde benzylique et les aldéhydes de la série grasse,

$$C^8H^4Cl^2O^2 \text{ liq.} + 2H^2O + \text{eau}$$
$$= C^8H^6O^4 \text{ diss.} + 2HCl \text{ diss.} : +38,6 - D\ (^1).$$

La réaction rapportée aux corps anhydres, chlorure liquide et acide solide, eau et hydracide gazeux, répond à +25,6; valeur qui n'est que la moitié du chiffre relatif au chlorure malonique.

Il y a lieu à une étude spéciale et approfondie pour les chlorures acides de la série benzénique, étude que poursuit M. Rivals.

5. Examinons maintenant la formation des aldéhydes chlorés, au point de vue de la substitution elle-même et d'après l'équation

$$C^nH^{2p}O + mCl = C^nH^{2p-m}Cl^mO + mH \text{ dégage } Q_1$$

$Q_1 + 22m$ répond la réaction réelle

$$C^nH^{2p}O + mCl^2 = C^nH^{2p-m}Cl^mO + mHCl;$$

laquelle pourra être calculée aisément d'après les valeurs de Q_1 ci-dessous (ce Recueil, t. V, p. 557).

Nous avons, les deux composés étant liquides,

Aldéhyde éthylique chloré....................	+ 6,3
Chlorure acétique C^2H^3ClO....................	+ 7,6 (²)
Bromure acétique (Br gaz)....................	+ 0,5
Iodure acétique (I gaz)....................	— 9,9

(¹) D, chaleur de dissolution par l'eau de l'acide phtalique.

(²) Les deux composés gazeux, on aurait : +7,4.

Chl. acétique chloré $C^2H^2Cl^2O$	+12,7	ou	+ 6,3×2
Aldéhyde trichloré (chloral)	+19,1	ou	+ 6,4×3
Chl. acétique bichloré, C^2HCl^3O, évalué à	+21	ou	+ 7,0×3
Chl. acétique trichloré C^2Cl^4O	+36,1	ou	+ 9,0×4
Chlorure butyrique, évalué à	+ 9,5		
Bromure »	+ 1,7		
Chlorure valérique (form.)	+18,7		
Bromure »	+ 9,2		
Chlorure benzoïque	+28,5		
Chl. orthotoluique	valeur voisine		
Chlorure malonique $C^3H^2Cl^2O^2$, évalué (1)	+32	ou	+16 ×2
Chlorure phtalique $C^8H^4Cl^2O^2$	+20,6(2)	ou	+10,3×2

D'après ces nombres :

1° Les quatre substitutions chlorées successives, dans l'aldéhyde éthylique, dégagent des quantités de chaleur voisines, comprises en moyenne entre + 6,3 et + 9,0 pour chaque atome substitué.

2° Si l'on compare les substitutions successives, on trouve une progression croissante :

Pour la première	+ 6,3
Pour la deuxième	+ 6,4
Pour la troisième	+ 7,4
Pour la quatrième	+15,1

3° Les substitutions monochlorées, dans la série homologue, présentent également des valeurs croissantes :

Ald. éthylique	+ 6,3
» butylique	+ 9,5
» amylique	+18,7 (3)

Par suite, l'écart des chaleurs de formation des homologues chlorés (état liquide) est plus grand que celui des aldéhydes :

(1) L'aldéhyde correspondant n'a pas été préparé.

(2) Depuis le phtalide $C^8H^6O^2$, composé d'un ordre différent.

(3) Cette valeur laisse quelque doute, car elle répond à un excès analogue pour le bromure. Il est possible que l'aldéhyde, que nous avons pris comme terme de comparaison, ne soit pas le vrai générateur.

Chl. acétique.........	+ 64,7	+14,4 ou +7,2 × 2
» butylique........	+ 78,1	
» valérique........	+ 93,3	+ 14,9

4° La substitution, dans la série benzénique, offre des valeurs notablement plus fortes :

Ald. benzylique........................ + 28,5

5° La substitution, pour les chlorures acides bivalents, donnerait des valeurs plus fortes que pour les chlorures monovalents, de même richesse en carbone :

On aurait pour ald. malonique (évaluée): +16 × 2;
au lieu de +8,0 nombre calculé pour C^3H^6O.

Quant au chlorure phtalique, le phtalide auquel il a été comparé plus haut n'est pas un véritable aldéhyde.

6° Les bromures acides fournissent des nombres inférieurs aux chlorures acides :

Bromure acétique...........	différence	+ 5,8
» butyrique..........	»	+ 7,8
» isobutyrique	»	+ 6,5
» valérique..........	»	+ 9,5

Cette différence correspond à celle des chaleurs de formation des deux hydracides, laquelle différence est d'ailleurs plus forte :

HCl — HBr gaz. + 9,7; tous dissous + 14,9.

7° L'iodure acétique diffère de 10,4 du bromure : ce qui répond aux hydracides

HBr. — HI gaz. + 11,9; tous dissous + 12,3.

6. Le camphre fournit le seul exemple connu de substitution par le cyanogène

$C^{10}H^{16}O$ sol. + Cy = $C^{10}H^{15}CyO$ sol. + H : $+15^{Cal},4$,

en faisant le calcul depuis Cy gaz.

Mais ce composé n'est pas un cyanure acide, comparable aux chlorures acides.

On ne possède d'ailleurs de données thermiques pour aucun cyanure acide.

7. De même, la substitution par la vapeur nitreuse. AzO^2, dans le camphre fournit deux isomères :

$C^{10}H^{16}O$ sol. + AzO^3H liq. = $C^{10}H^{15}(AzO^2)O$ sol. + H^2O liq. : +26,2
Camphre nitré α'
Nitrocamphre phénol » » » +72,3

Le premier nombre est voisin de la chaleur de formation du nitrométhane et analogues (ce Recueil, t. V, p. 566); mais le second offre un écart énorme (+ 46^{Cal},1), attribuable au changement de fonction et de constitution.

§ 12. — Dérivés alcalins des aldéhydes et corps congénères.

La formation de ces dérivés a été étudiée seulement pour l'état dissous, ce qui est une condition imparfaite. Leur examen thermique demanderait à être poursuivi méthodiquement; tel quel, il fournit déjà des données très suggestives.

1. Parmi les aldéhydes normaux, les aldéhydes de la série grasse, même en solution aqueuse, développent de la chaleur en réagissant sur les alcalis

C^2H^4O dissous + NaOH étendue : $+4^{Cal}$,3.

Mais ce développement de chaleur ne répond pas à une combinaison saline pure et simple; l'aldéhyde étant altéré dans la réaction.

Une altération semblable et bien plus profonde s'observe sur le quinon, qui développe une quantité de chaleur énorme :

$C^6H^4O^2$ dissous + NaOH étendue : $+35^{Cal}$,4 ; 2e NaOH +2,7.

Les produits de ces altérations sont mal connus.

2. Au contraire, lorsqu'un aldéhyde à fonction simple n'est pas altéré par les alcalis étendus, il ne produit presque aucun effet thermique, pas plus qu'avec un alcool.

Ald. benzylique, C^7H^6O, liq. + NaOH étendue : +0,2
Ald. méthylparaoxybenzoïque, $C^8H^8O^2$, liq. + NaOH ét. : 0,0
Ald. méthylénoprotocatéchique, $C^8H^6O^3$, liq. + NaOH ét. : 0,0
Ald. pyromucique, $C^5H^4O^2$, diss. + KOH étendue : 0,0

Ce phénomène paraît répondre au cas théorique normal.

3. Les aldéhydes à fonction mixte, tels que les aldéhydes phénols, les aldéhydes acides, etc., se comportent tout autrement; la fonction adjointe à celle d'aldéhyde s'exerçant d'une façon indépendante :

Acide glyoxylique..... (Aldéhyde acide.)	$C^2H^2O^3$ dissous	+ NaOH étendue	+13,2
Ald. salicylique........ (Ald. phénol.)	$C^7H^6O^2$ liq.	+ NaOH étendue	+ 8,0
— paraoxybenzoïque... (Id.)	$C^7H^6O^2$ liq.	+ NaOH étendue	+ 9,1
— méthylprotocatéch.. (Id.)	$C^8H^8O^3$ liq.	+ NaOH étendue	+ 9,3
Alizarine	$C^4H^8O^4$ crist.	+ NaOH étendue	+5,15
	2° NaOH : + 5,8;	total	+10,95
(Fonction phénolique.)			
Nitrocamphre (phénol).	$C^{10}H^{15}(AzO^2)O$ diss.	+ NaOH ét.	+12,7
Camphre nitré......... (Fonction mal connue.)	» solide	»	+ 7,5

4. Signalons enfin une famille spéciale de dérivés acétoniques, doués d'une fonction acide bien caractérisée :

Acétylacétone.........	$C^5H^8O^2$ liq.	+ NaOH diss.	+11,0
Méthylacétylacétone...	$C^6H^{10}O^2$	+ KOH diss.	+10,4
Éthylacétylacétone....	$C^7H^{12}O^2$	+ KOH diss.	+ 9,8

Ces diverses observations doivent être regardées surtout comme un point de départ pour des recherches plus approfondies en Mécanique chimique.



SUR LA VARIATION QU'ÉPROUVENT, AVEC LA TEMPÉRATURE, LES BIRÉFRINGENCES DU QUARTZ, DE LA BARYTINE ET DU DISTHÈNE;

PAR MM. MALLARD ET H. LE CHATELIER [1].

L'un de nous [2], en indiquant les modifications que subissent la dilatation et la polarisation rotatoire du quartz sous l'influence des variations de la température, a montré que cette substance cristalline subit, à la température de 570° environ, un véritable changement d'état réversible.

Ce changement d'état présente cette singulière particularité qu'il laisse intact le système cristallin du quartz et qu'il ne supprime pas même une propriété aussi exceptionnelle que la polarisation rotatoire, dont il modifie seulement la grandeur et la loi de variation.

Cette singularité peut s'expliquer si l'on se rappelle que la polarisation rotatoire des cristaux est due, comme l'a montré l'un de nous [3], à ce que l'édifice cristallisé des substances qui le possèdent, est formé par un groupement particulier de particules cristallines élémentaires.

Dans le quartz, en particulier, ces particules sont nécessairement quasi-sénaires, ou quasi-ternaires, et d'ailleurs orthorhombiques, clinorhombiques anorthiques.

Ce sont vraisemblablement ces particules élémentaires

---

(1) Un extrait de ce travail a paru dans les *Comptes rendus de l'Académie des Sciences* (t. CX, p. 399) et dans le *Bulletin de la Société minéralogique*, t. XIII, p. 112-113; 1890.

(2) H. LE CHATELIER, *Sur la dilatation et la polarisation rotatoire du quartz* (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. CVIII, p. 1046, et t. CIX., p. 264.)

(3) E. MALLARD, *Sur les propriétés optiques des mélanges isomorphes*, etc. (*Annales des Mines*, 7e série, t. XIX, et *Cristallographie géométrique et physique*, t. II.)

qui subissent, à 570°, une transformation allotropique, en passant, par exemple, de la symétrie anorthique à la symétrie clinorhombique, ou de la symétrie clinorhombique à la symétrie orthorhombique. Cette transformation particulaire peut s'opérer sans modifier le groupement des particules entre elles. Ce cristal peut conserver une symétrie sénaire ou ternaire, ainsi que la polarisation rotatoire.

Les principales propriétés physiques, telles que l'uniaxie de la biréfringence et la polarisation rotatoire, pourront être conservées, mais la grandeur et le mode de variation de celles-ci avec la température seront modifiés.

Ce qui paraît confirmer cette explication, c'est ce qui se passe pour la variété cristalline de la silice, que l'on désigne sous le nom de *ealcédoine*. MM. Michel Lévy et Munier-Chalmas ont montré que la calcédoine est biaxe et que, par des groupements appropriés, elle peut reproduire le quartz. On doit donc en conclure que la calcédoine est formée par les mêmes particules élémentaires que celles dont le groupement constitue le quartz. Si notre explication est exacte, la calcédoine doit donc éprouver aussi à 570° une modification allotropique. Or, c'est ce qu'ont démontré les recherches de l'un de nous sur la dilatation de la calcédoine, telles qu'elles sont exposées dans le Travail cité plus haut.

Quoi qu'il en soit, le changement d'état qu'éprouve le quartz à 570° doit influer sur toutes les propriétés physiques de cette substance. Le but principal de notre Travail était de constater et de mesurer l'influence qu'il exerçait sur la biréfringence du quartz. Nous avons appliqué accessoirement nos procédés d'observation à l'étude des variations que la température apporte dans la biréfringence de deux autres substances minérales, la barytine et le disthène.

I. — Quartz.

Premier procédé d'observation. — Le premier et le plus simple, mais aussi le moins précis des procédés d'observation employés par nous, pour suivre les variations de la biréfringence du quartz, a consisté à fixer, au moyen d'un peu d'argile, la lame de quartz normalement à l'orifice d'un fragment de tube en porcelaine, lequel était introduit dans un tube plus grand disposé horizontalement sur un four à gaz. A l'une des extrémités du tube, à travers lequel était dirigé un faisceau de rayons solaires, était placé un nicol, et à l'autre extrémité un compensateur à franges. En avant de ce compensateur était placée une lame de quartz ayant exactement même épaisseur et même inclinaison sur l'axe principal cristallographique que la lame de quartz placée dans le tube, mais croisée à angle droit sur celle-ci.

Les deux lames de quartz, lorsqu'elles étaient toutes les deux à la température ambiante, se compensaient exactement, et la frange achromatique du compensateur se trouvait au zéro. On échauffait lentement le tube de porcelaine et la lame qu'il contenait, en suivant la marche de la température au moyen d'un pyromètre thermo-électrique, et l'on voyait la frange achromatique indiquer, par son déplacement, une diminution graduelle et la biréfringence de la lame de quartz chauffée. A la température de 570° environ, les franges du compensateur devenaient troubles, puis reparaissaient nettes au bout d'un instant.

On pouvait alors constater que, pendant ce brouillage des franges qui indiquait très nettement la courte période du changement brusque d'état, la biréfringence de la lame échauffée, ramenée à l'épaisseur de 1^{mm}, et se rapportant à la raie D, avait diminué de $0^{mm},00024$ à $0^{mm},00030$ environ. Après le changement d'état, on constatait que la

biréfringence croissait, au lieu de décroître, mais très lentement avec l'accroissement de la température.

En abaissant la température, les variations de la biréfringence passaient par les mêmes phases, mais en sens inverse.

Les variations de la biréfringence venaient donc confirmer de la manière la plus nette la réalité du changement d'état réversible que le quartz éprouve à 570°.

Second procédé d'observation. — Nous avons voulu pousser nos observations plus loin et mesurer le phénomène avec plus de précision qu'on ne pouvait le faire avec un compensateur. Nous nous sommes, à cet effet, servis des franges de Fizeau et Foucault.

Pour les produire, il suffisait, derrière le tube, de supprimer le compensateur, et de le remplacer par un nicol croisé sur le nicol antérieur, et suivi d'un spectroscope.

Dans une première série d'expériences, sur laquelle nous insisterons peu, les franges du spectroscope étaient, pour chaque température sensiblement stationnaire indiquée par le couple thermoélectrique, repérées par rapport à l'échelle divisée du spectroscope, laquelle avait été comparée avec soin aux raies du spectre solaire. On avait ainsi la valeur de la longueur d'onde λ qui correspondait à chaque frange. Si l'on appelle $R'_{\lambda,t}$ le retard correspondant à λ et à t, produit par le quartz entre les deux vibrations polarisées à angle droit qui le traversent, on a

$$R'_{\lambda,t} = (n + K)\lambda, \tag{1}$$

n étant le numéro de la première frange visible et K le nombre entier qui marque le nombre de franges comprises entre celle-là et la frange observée.

Si E_0 est, en millimètres, l'épaisseur de la lame de quartz à 0°, $R_{\lambda,t} = \frac{(n+K)\lambda}{E_0}$ représente le retard que fe-

rait subir aux rayons polarisés, dans les mêmes conditions de température, une lame dont l'épaisseur à 0° serait de 1mm.

En réalité, l'épaisseur de la lame cristalline est, à t^o, $E_0(1+d)$, et la différence $\Delta_{\lambda,t}$ des indices principaux à t^o, correspondant à λ, sera

$$\Delta_{\lambda,t}=\frac{(n+K)\lambda}{E_0(1+d)}m,$$

m étant un coefficient qui dépend de l'inclinaison θ du plan de la lame sur l'axe principal du quartz ; ce coefficient est toujours sensiblement égal à $\cos^2\theta$, et rigoureusement égal à 1 si $\theta=0$, c'est-à-dire si la lame est parallèle à l'axe. Le terme *d*, qui représente la dilatation de l'unité de longueur du quartz, est connu par les observations, d'ailleurs concordantes, de M. Benoît pour les températures observables au thermomètre à mercure, et de M. H. Le Chatelier pour toutes les températures comprises entre 15° et 1050°.

La valeur de *d* est, *au-dessous de* 570° :

1° Perpendiculairement à l'axe,

$$10^5 d_t = 1,35\,t + 0,000921\,t^2\,;$$

2° Parallèlement à l'axe,

$$10^5 d_t = 0,711\,t + 0,000856\,t^3.$$

Au-dessus de 570° :

1° Perpendiculairement à l'axe,

$$10^5 d_t = 1616 - 0,09\,(t - 570);$$

2° Parallèlement à l'axe,

$$10^5 d_t = 1020 - 0,37\,(t - 570).$$

Lorsqu'on observe les franges à la température ambiante, le choix du nombre entier *n* est fixé sans difficulté,

puisque $\Delta_{\lambda,15^\circ}$ est connu avec une assez grande approximation. Si, la température allant en croissant, on suit à l'œil la marche d'une des franges, pour laquelle n est connu et reste constant, l'expression (2) donne à chaque température, pour chaque λ observé, la valeur de $\Delta_{\lambda,t}$.

Au moment où se produit le changement d'état à 570°, les franges disparaissent pendant un temps très court ; il devient donc impossible de les suivre à l'œil, mais on fixe, sans ambiguïté, la valeur que l'on doit assigner à n après le changement d'état, en se servant de l'observation préalable faite avec le compensateur à franges et qui donne la différence de $\Delta_{\lambda,t}$ avant et après le changement d'état.

La lame de quartz employée pour les observations faites par la méthode précédente était inclinée de $\theta = 46°36'$ sur l'axe principal et avait une épaisseur de $1^{mm},55$. En se servant de la formule approximative (2), dans laquelle m est remplacé par $\cos^2\theta$, et en corrigeant E de la dilatation, les résultats obtenus ont été les suivants, pour $\lambda = 0,5892$, c'est-à-dire pour la raie D :

Température.	475°	550°	590°	1050°
$10^5 \Delta_{D,t} =$	834	813	778	802

Pour chaque température, la différence des indices correspondant à un λ quelconque est représentée par une expression de la forme $a + \frac{b}{\lambda^2}$. Les observations faites par la méthode précédente ont paru montrer que b ne variait pas avec la température et pouvait être pris égal à 13.10^{-5}, λ *étant exprimé en millièmes de millimètre.*

Troisième procédé d'observation. — Arrivés à ce point, nous avons cru qu'il ne serait pas sans intérêt de chercher à donner à nos observations une plus grande précision encore, s'il était possible, afin de mesurer avec rigueur la variation qu'éprouve la dispersion cristalline

sous l'influence de la chaleur ou, ce qui revient au même, la variation qu'éprouve le coefficient b de $\frac{1}{\lambda^2}$ dans l'expression qui représente à chaque instant la biréfringence ou la différence des indices.

La variation de la dispersion dans les cristaux, sous l'influence de la chaleur, a jusqu'ici été peu étudiée, sans doute à cause des difficultés d'observation. On ne peut guère citer que quelques observations de Stefort, faites entre 0° et 100° sur les cristaux cubiques et celles de M. Arzruni sur les sulfates de baryte, de strontium et de plomb, entre 0° et 200°. Ces observations, faites par la méthode du prisme, n'atteignent point une exactitude suffisante pour décider quelles lois relatives de variation suivent respectivement les coefficients a et b de l'expression $a + \frac{b}{\lambda^2}$. Elles ne permettent pas de savoir si ces variations sont indépendantes l'une de l'autre et si la dispersion est, à chaque température, représentée par une expression de la forme

$$a(1+\delta_t) + b(1+\delta'_t)\frac{1}{\lambda^2},$$

ou si δ_t et δ'_t étant toujours égaux entre eux, on peut adopter l'expression

$$\left(a + b\frac{1}{\lambda^2}\right)(1+\delta_t).$$

Cette question n'est pas sans importance pour la Physique moléculaire, car la dispersion paraît avoir des relations étroites avec la constitution intime des corps.

Pour accroître l'exactitude des observations faites en produisant les franges de Fizeau et Foucault, nous avons photographié ces franges sur plaques orthochromatiques au lieu de les repérer à l'œil sur l'échelle micrométrique. Les clichés obtenus donnaient des images nettes des franges

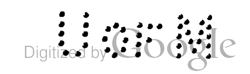
comprises entre $\lambda = 0^{\mu},590$ environ et $\lambda = 0^{\mu},385$. Sur le même cliché, on enregistrait les raies du magnésium obtenues au moyen de l'étincelle électrique excitée entre deux fils de magnésium. La raie du magnésium, située dans l'indigo et correspondant à $\lambda = 0^{\mu},448$, était particulièrement nette et l'on mesurait au microscope, au moyen d'une vis micrométrique, les distances relatives de chaque frange à cette raie.

Pour déduire de ces mesures la valeur de λ correspondant à chaque frange, nous avons tiré plusieurs clichés, l'un représentant la photographie du spectre solaire, comprise entre $\lambda = 0^{\mu},589$ et $\lambda = 0,394$, avec les raies du magnésium ; un autre portant ces raies du magnésium en même temps que les raies D, produites en plaçant entre l'étincelle électrique des fils de magnésium la flamme sodée d'un bec Bunsen ; on obtient par ce procédé, d'une manière très nette, la raie D, que le spectre solaire ne donne que très faible. D'autres clichés nous ont donné quelques spectres métalliques et particulièrement celui du plomb.

Au moyen de ces clichés, qui se vérifiaient mutuellement, nous avons pu, au moyen de deux formules d'interpolation de la forme

$$\frac{1}{\lambda^2} = a + bx + cx^2,$$

x étant la distance à la raie Mg indigo, connaître, à 2 unités près environ du quatrième ordre décimal, la valeur de λ exprimée en μ ou millièmes de millimètre, correspondant à un x quelconque. Telle est l'exactitude que l'on peut atteindre dans la mesure de la valeur de λ correspondant à une frange quelconque. Les observations sont d'ailleurs plus précises vers le milieu de la partie de spectre photographiée, et moins précises vers les extré-



mités, où les franges, moins nettes, sont plus difficiles à pointer.

Restent deux autres éléments qui interviennent dans la mesure : l'épaisseur de la lame cristalline et la mesure de la température. Notre lame avait, à la température de 15° environ, une épaisseur de $3^{mm},269$ à 1 millième de millimètre près. Elle était taillée, aussi exactement que possible, parallèle à l'axe ; elle avait été découpée dans un prisme, dont une des faces était exactement normale à l'axe et avait servi à l'un de nous à mesurer les variations du pouvoir rotatoire.

Quant à la température, on s'attachait à la maintenir stationnaire pendant l'observation, et le couple thermo-électrique était placé aussi près que possible de la lame cristalline. Il est difficile cependant de compter sur une approximation supérieure à 10°. On voit que l'erreur commise sur la température est de beaucoup la plus forte, et que si chaque cliché fournit bien la biréfringence du cristal avec une approximation supérieure à $\frac{1}{2000}$, la valeur de la biréfringence pour les divers λ, la température à laquelle s'applique l'observation n'est connue qu'à $\frac{1}{100}$ près tout au plus.

Tous les clichés obtenus étant mesurés, comme il vient d'être dit, et la valeur exacte de λ correspondant à chaque frange étant connue, il fallait numéroter chaque frange. Le choix à faire, pour ce numérotage, ne peut exister qu'entre trois nombres entiers consécutifs, qui donnent des valeurs de $10^5 R$ différant entre elles de 15 unités. Le choix est donc fixé sans ambiguïté en recourant à la valeur que donne, pour la même température, la première série d'observations. Le numéro N de chaque frange et le λ qui lui correspond étant connus, on a

$$R_{\lambda,t} = N\lambda.$$

Toutes les valeurs de R ainsi obtenues à la même tem-

pérature sont reportées sur une épure à grande échelle, où l'on prend pour abscisses $\frac{1}{\lambda^2}$, et pour ordonnées R.

On trace la droite qui passe le mieux possible par tous les points ; elle représente une portion de la droite

$$R'_t = A + \frac{B}{\lambda^2},$$

et l'on peut déterminer aisément sur l'épure les valeurs de A et de B.

Observations faites au-dessous de 570°. — C'est ainsi qu'on a obtenu les résultats suivants pour les trois observations faites avant la température, 570°, du changement d'état, λ étant toujours exprimé en μ ou millièmes de millimètre :

$$(1)\quad \begin{cases} 10^5 R'_{15^\circ} = 2868 + 41{,}50\,\frac{1}{\lambda^2}, \\ 10^5 R'_{220^\circ} = 2784 + 41{,}70\,\frac{1}{\lambda^2}, \\ 10^5 R'_{530^\circ} = 2561 + 43\,\frac{1}{\lambda^2}. \end{cases}$$

Les Tableaux numériques ci-joints montrent quel est l'accord entre les nombres observés et ceux qui sont tirés de ces expressions. On voit que la différence n'atteint qu'exceptionnellement 4 unités pour les franges extrêmes, et qu'elle est à peine supérieure à 1 unité, soit $\frac{1}{3000}$ de la valeur environ, dans la partie moyenne. On n'avait pas encore atteint, croyons-nous, une semblable exactitude dans les observations de ce genre.



Observations brutes faites à 15°.

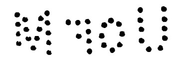
$$10^5 R' = 2868 + 41,50 \frac{1}{\lambda^2}.$$

Numéros des franges.	λ en μ.	$10^5 R'$ observé.	$10^5 R'$ calculé.
52	0,5764	2997	2993
54	0,5564	3005	3002
56	0,5380	3012	3011
58	0,5210	3021	3021
60	0,5048	3030	3031
62	0,4901	3040	8041
64	0,4764	3049	3050
66	0,4636	3059	3060
68	0,4515	3071	3071
70	0,4403	3082	3081
72	0,4293	3092	3092
74	0,4190	3103	3103
76	0,4096	3114	3114
78	0,4008	3126	3125
80	0,3926	3141	3136

Observations brutes faites à 220°.

$$10^5 R' = 2784 + 41,7 \frac{1}{\lambda^2}.$$

Numéros des franges.	λ en μ.	$10^5 R'$ observé.	$10^5 R'$ calculé.
51	0,5712	2914	2912
53	0,5512	2921	2921
55	0,5332	2933	2931
57	0,5163	2943	2941
59	0,5002	2951	2951
61	0,4852	2959	2961
63	0,4714	2970	2972
65	0,4587	2981	2982
67	0,4468	2994	2993
69	0,4354	3004	3004
71	0,4248	3016	3015
73	0,4145	3026	3027
75	0,4050	3038	3038



Observations faites à 530°.

$$10^5 R' = 2560 + 43 \frac{1}{\lambda^2}.$$

Numéros des franges.	λ en μ.	$10^5 R'$ observé.	$10^5 R'$ calculé.
47	9,5727	2691	2691
49	0,5513	2701	2701
51	0,5317	2712	2712
53	0,5137	2723	2723
55	0,4969	2733	2734
57	0,4815	2745	2746
59	0,4673	2757	2757
61	0,4541	2769	2768
63	0,4417	2782	2782
65	0,4298	2794	2793
67	0,4186	2805	2805
69	0,4081	2816	2818

Si l'on divise les deux membres de chacune des expressions (1) par $E_0 = 3^{mm},269$ [1], on obtient les valeurs R du retard que produirait, dans les mêmes conditions, une lame dont l'épaisseur serait de 1^{mm} à 0°. Ces valeurs sont représentées, à chacune des températures auxquelles les observations ont été faites, par les expressions

$$(2)\quad \begin{cases} 10^5 R_{15°} = 877,0 + 12,69 \dfrac{1}{\lambda^2}, \\ 10^5 R_{220°} = 851,6 + 12,76 \dfrac{1}{\lambda^2}, \\ 10^5 R_{530°} = 783,4 + 13,15 \dfrac{1}{\lambda^2}. \end{cases}$$

On voit que le coefficient indépendant de λ décroît beaucoup avec la température, tandis que le coefficient de $\frac{1}{\lambda^2}$ croît au lieu de décroître, mais ne croît que d'une quantité à peine sensible.

---

[1] On peut prendre $E_0 = E_{15}$, car la dilatation entre 0° et 15° n'atteint pas 1μ.

On peut représenter, d'une manière générale, les expressions (2) par la formule générale

$$(3) \quad \left\{ \begin{aligned} 10^5 R = 878,24 - 0,08005\,t - 0,0001866\,t^2 \\ + (12,68 + 0,000894\,t)\frac{1}{\lambda^2}, \end{aligned} \right.$$

ou encore

$$(3\ bis) \quad \left\{ \begin{aligned} 10^5 R = 878,24\,(1 - 0,0_4 0009\,115\,t - 0,0_6 00002\,125\,t_2) \\ + 12,68\,(1 + 0,0_4 000704\,t)\frac{1}{\lambda^2}. \end{aligned} \right.$$

Cette expression donnerait à 220°, pour le coefficient de $\frac{1}{\lambda^2}$, 12,87 au lieu de 12,76; la différence est de l'ordre des erreurs d'observation.

A 570°, elle donne

$$772 + 12,72\,\frac{1}{\lambda^2}.$$

En divisant R par $1 + d_t$, ou en multipliant par $1 - d_t$, d_t étant la dilatation de l'unité de longueur du quartz normalement à l'axe, on obtient les expressions

$$(4) \quad \left\{ \begin{aligned} 10^5 \Delta = 878,24\,(1 - 0,000\,1047\,t - 0,000000\,2094\,t^2) \\ + 12,68\,(1 + 0,000\,0569\,t)\,\frac{1}{\lambda^2}, \end{aligned} \right.$$

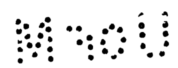
ou

$$(4\ bis) \quad \left\{ \begin{aligned} 10^5 \Delta = 878,24 - 0,09191\,t - 0,0001839\,t^2 \\ + (12,68 + 0,000722\,t)\,\frac{1}{\lambda^2}. \end{aligned} \right.$$

Ces expressions équivalentes représentent pour un λ quelconque, *exprimé en millièmes de millimètre,* la différence Δ des indices à une température t, comprise entre 0° et 570°.

Pour $\lambda = 0,5892$, on aurait

$$(5) \qquad 10^5 \Delta_{\lambda=0,5892} = 914,77 - 0,08983\,t - 0,0001839\,t^2.$$



M. Dufet a trouvé

$$10^5\Delta_{\lambda=0,5892} = 915 - 0,0972\,t - 0,0001616\,t^2.$$

Non seulement ces deux expressions sont très voisines, mais elles donnent la même valeur pour $t = 100°$, température que les observations de M. Dufet n'ont pas dépassée. La formule de M. Dufet donne, en effet, à cette température, la valeur 903,6, tandis que la nôtre donne 903,95. La différence est insignifiante.

A 15°, la différence des indices principaux du quartz serait représentée par

$$(6)\qquad \Delta_{15°} = 876,82 + 12,69\,\frac{1}{\lambda^2}.$$

Les observations de M. Mascart, lorsqu'on se borne à celles qui ont été faites entre la raie C et la raie H et peuvent seules être représentées par une formule algébrique, conduisent à l'expression

$$(6)\qquad 10^5\Delta_{15°} = 882 + 11,4\,\frac{1}{\lambda^2},$$

soit, pour $\lambda = 0,5892$,

$$10^5\Delta = 914,84,$$

tandis que notre formule donne 913,38.

Enfin, M. Macé de Lépinay ([1]) a trouvé, à 15°,

$$10^5\Delta_{15°} = 870,0 + 14,1\,\frac{1}{\lambda^2}.$$

Notre formule donne, à la même température,

$$10^5\Delta_{15°} = 876,8 + 12,69\,\frac{1}{\lambda^2}.$$

L'expression (5) donne, pour $\lambda = 0,5892$ et à 570°, au moment de la transformation,

$$10^5\Delta_{570°} = 803,81.$$

([1]) *Journal de Physique*, 2e série, t. VI, p. 190; 1887.

Remarquons encore que la même expression donne respectivement, à 475° et 550°, les valeurs 830,59 et 809,67, tandis que les observations préparatoires avaient donné les valeurs peu différentes 834 et 813.

Le numérotage adopté pour les franges se trouve ainsi confirmé.

Observations faites au-dessus de 570°. — Au-dessus de 570°, après la transformation, nous avons trois séries d'observations faites, à 590°, à 660° et à 1050°. Les résultats de ces observations sont consignés dans les Tableaux suivants :

Observations faites à 590°.

$$10^5 R' = 2481 + 34,56 \frac{1}{\lambda^2}.$$

Numéros des franges.	λ en μ.	$10^5 R'$ observé.	$10^5 R'$ calculé.
44........	0,5872	2584	2581
46........	0,5642	2594	2590
48........	0,5416	2600	2599
50........	0,5217	2609	2608
52........	0,5032	2617	2618
54........	0,4862	2625	2627
56........	0,4705	2635	2637
58........	0,4566	2648	2647
60........	0,4436	2658	2657
62........	0,4302	2667	2668
64........	0,4189	2681	2678

Observations faites à 660°.

$$10^5 R' = 2486 + 34,66 \frac{1}{\lambda^2}.$$

Numéros des franges.	λ.	$10^5 R'$ observé.	$10^5 R'$ calculé.
45.......	0,5758	2591	2590
47.......	0,5534	2601	2599
49.......	0,5320	2607	2608

51.......	0,5129	2616	2618
53.......	0,4953	2626	2627
55.......	0,4792	2636	2637
57.......	0,4641	2645	2647
59.......	0,4504	2658	2657
61.......	0,4373	2667	2667
63.......	0,4251	2678	2678
65.......	0,4139	2690	2688
67.......	0,4033	2702	2699

Observations faites à 1050°.

$$10^5 R' = 2558 + 36,33 \frac{1}{\lambda^2}.$$

Numéros des franges.	λ.	10^5R observé.	10^5R calculé.
47.......	0,5685	2672	2670
49.......	0,5469	2680	2679
51.......	0,5272	2689	2689
53.......	0,5087	2697	2698
55.......	0,4916	2704	2708
57.......	0,4762	2714	2718
59.......	0,4622	2727	2728
61.......	0,4488	2738	2738
63.......	0,4364	2749	2749
65.......	0,4247	2761	2759
67.......	0,4136	2771	2770
69.......	0,4035	2784	2781

Ces tableaux conduisent aux résultats bruts suivants :

$$(7)\quad \begin{cases} 10^5 R'_{590°} = 2481 + 34,56 \dfrac{1}{\lambda^2}, \\ 10^5 R'_{660°} = 2486 + 34,66 \dfrac{1}{\lambda^2}, \\ 10^5 R'_{1050°} = 2558 + 36,33 \dfrac{1}{\lambda^2}. \end{cases}$$

On voit que la biréfringence s'accroît très lentement avec la température, et que le terme indépendant de λ,

comme le coefficient de $\frac{1}{\lambda^2}$, participent à cet accroissement.

En divisant par $3^{mm},269$, c'est-à-dire par l'épaisseur de la lame à 0°, on obtient le retard que ferait éprouver, à la température considérée, une lame de quartz d'une épaisseur de 1^{mm} à 0°. Les expressions précédentes deviennent alors

$$(8) \quad \begin{cases} 10^5 R_{590°} = 758,97 + 10,37 \frac{1}{\lambda^2}, \\ 10^5 R_{660°} = 760,48 + 10,60 \frac{1}{\lambda^2}, \\ 10^5 R_{1050°} = 782,51 + 11,11 \frac{1}{\lambda^2}. \end{cases}$$

Les observations faites à 660° et à 1050° conduisent sensiblement à l'expression générale

$$(9) \quad 10^5 R = \left(755,4 + 10,5 \frac{1}{\lambda^2}\right)[1 + 0,000075(t - 570)].$$

Cette expression donne, en effet, à 1050°, 10,91 pour le coefficient de $\frac{1}{\lambda_2}$; la différence excède à peine les erreurs possibles d'observation.

La même expression donnerait, à 590°,

$$756,62 + 10,55 \frac{1}{\lambda^2}.$$

L'erreur, sur le terme tout connu, est de 2,4. Cette différence, fort peu considérable au reste, tient peut-être à ce que la biréfringence, dans le voisinage du changement d'état, ne suit pas exactement la même loi qu'à des températures plus élevées, comme si les deux lois que suit la biréfringence, avant et après le changement d'état, tendaient en quelque sorte à se raccorder.

On voit, en somme, que, après la transformation, la biréfringence, qui avait jusqu'ici diminué suivant une loi

parabolique, cesse de décroître pour croître très lentement suivant une loi sensiblement rectiligne.

Pendant le changement d'état lui-même, la biréfringence subit une diminution brusque que l'on peut évaluer assez exactement, en retranchant de l'expression (9) l'expression (3). On trouve ainsi, pour cette diminution δ,

$$\rho = 16,61 + 2,19 \frac{1}{\lambda^2}.$$

Si l'on veut avoir l'expression de la différence des indices, il faut rapporter le retard à une lame dont l'épaisseur est égale à 1^{mm} à toute température, et diviser l'expression (9) par $1 + d_t$, d_t étant la dilatation de l'unité de longueur. Des expériences de l'un de nous, déjà citées, on tire pour l'expression de d_t, au-dessus de la transformation,

$$d_t = 0,01616 - 0,0000009\,(t - 570).$$

Avec cette valeur de d_t, on obtient, pour la différence Δ des indices au-dessus de 570°,

$$(10) \quad 10^5\Delta = \left(743,2 + 10,36 \frac{1}{\lambda^2}\right) [1 + 0,0000755\,(t - 570)].$$

Cette expression devient à 570°

$$10^5\Delta_{570} = 743,2 + 10,36 \frac{1}{\lambda^2},$$

et le brusque changement δ que subit la différence des indices pendant la transformation est

$$10^5\delta = 22,9 + 2,73 \frac{1}{\lambda^2},$$

soit 31,3 pour $\lambda = 0,5892$.

La figure ci-jointe montre comment varie avec la tem-

pérature, *pour la raie* D, la différence des indices principaux du quartz.

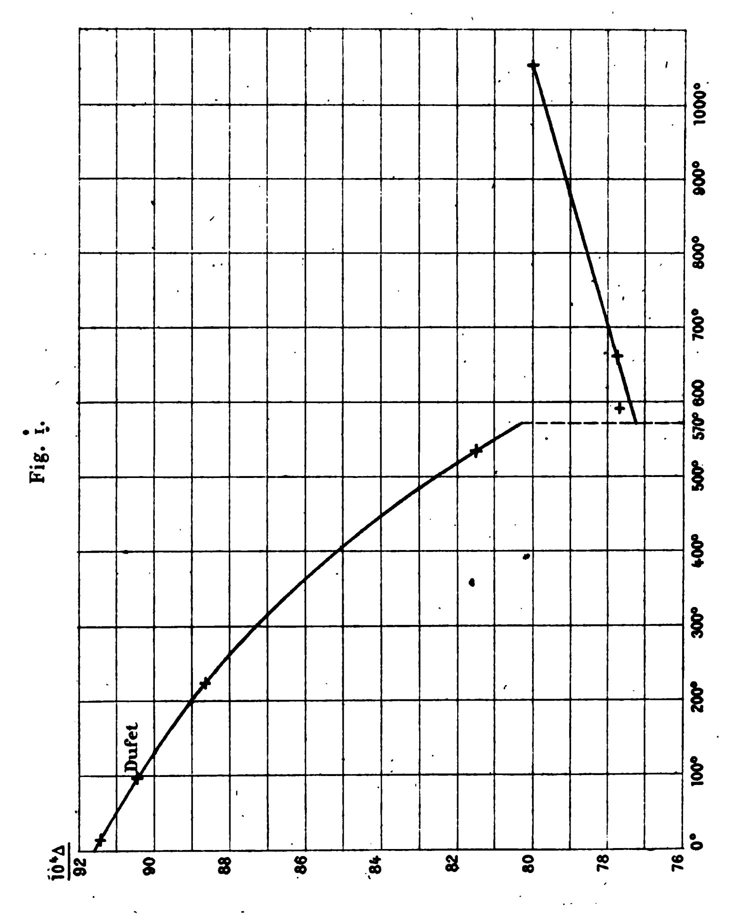


Fig. 1.

II. — Sulfate de baryte.

La lame de sulfate de baryte employée avait une épaisseur de 1^{mm}, à 2 ou 3 millièmes de millimètre près. C'était une lame de clivage bien plane, parallèle à la base p et par conséquent normale à la bissectrice obtuse négative.

La lame a été chauffée, comme on l'avait fait pour le

quartz, jusqu'à 1050°, et l'on a pris des photographies des franges de Fizeau et Foucault, aux températures stationnaires de 15°, 415°, 885° et 1050°. Le numérotage des franges fut fixé par une observation spéciale où l'on suivait à l'œil le déplacement de franges, et où l'on notait, pendant le refroidissement lent, le nombre de franges qui passaient, entre deux températures données, sur une raie solaire déterminée.

A 15°, le cliché, très satisfaisant, a donné pour la différence des indices :

$$(1) \qquad 10^5 R = 1000,5 + 18,33 \frac{1}{\lambda_2}.$$

Le Tableau suivant montre quel est l'accord du calcul de l'expression précédente avec l'observation :

		$10^5 R_{15°}$	
$n + K$.	λ en μ.	observé.	calculé.
18	0,5853	1054	1054
19	0,5574	1059	1060
20	0,5322	1065	1065
21	0,5098	1071	1071
22	0,4889	1075	1077
23	0,4709	1083	1083
24	0,4540	1090	1091
25	0,4386	1097	1096
26	0,4244	1103	1102
27	0,4106	1109	1109

On voit que l'accord est absolument satisfaisant.

Malheureusement, la biréfringence diminuant très rapidement avec la température, le nombre des franges nettement visibles devient de plus en plus petit, en même temps qu'elles donnent des traits de plus en plus longs et difficiles à pointer avec précision, et la détermination du coefficient b de l'expression $a + \frac{b}{\lambda_2}$ devient incertaine.

A 415°, on adopte la formule

$$(2) \qquad 10^5 R' = 721,5 + 13,22 \frac{1}{\lambda^2};$$

l'accord est encore très satisfaisant entre le calcul et l'observation :

$n + K$.	λ en μ.	$10^5 R_{415°}$ observé.	$10^5 R_{415°}$ calculé.
14......	0,5459	764,2	766,1
15......	0,5144	771,6	771,4
16......	0,4861	777,7	777,4
17......	0,4619	785,1	783,5
18......	0,4389	790,1	790,1
19......	0,4189	796,0	796,8

A 885°, on obtient les résultats suivants :

(3) $$10^5 R'_{588°} = 383,6 + 7,21 \frac{1}{\lambda^2}.$$

8......	0,5129	410,3	411,0
9......	0,4633	417,0	417,2
10......	0,4259	425,9	423,3

Enfin, à 1050°, les résultats sont :

(4) $$10^5 R'_{1050°} = 284 + 5,10 \frac{1}{\lambda^2}.$$

6......	0,5098	305,9	303,5
7......	0,4393	307,5	310,4
8......	0,3931	314,5	314,0

Tous les résultats précédents peuvent se traduire par l'expression générale très simple

(5) $$10^5 R' = \left(1010,8 + 18,52 \frac{1}{\lambda^2}\right)(1 - 0,00069\,t).$$

Les coefficients de $\frac{1}{\lambda^2}$, adoptés dans les expressions qui précèdent, sont ceux qui résultent de la formule qui précède. Nous ne pouvons donc comparer que les valeurs de a déduites de (5) et celles qui résultent de l'observation. Comme l'erreur principale provient de l'évaluation de la température, nous préférons faire cette comparaison en cherchant à quelle température l'équation (5) nous

donnerait les valeurs de a qui figurent dans (2), (3) et (4).

	Températures correspondantes	
a.	observées.	calculées au moyen de (5).
721,5	415	414,8
383,6	885	899,4
284,0	1040	1042,2

La différence entre l'observation et le calcul ne dépasse pas 14°, et est à peine supérieure à l'approximation que l'on peut espérer dans la détermination de la température.

Les observations d'Heusser donnaient, à 15°,

$$10^5 R' = 1005 + 18,7 \frac{1}{\lambda^2};$$

notre formule donnerait, à la même température,

$$10^5 R' = 1000,5 + 18,33 \frac{1}{\lambda^2}.$$

L'accord est très satisfaisant.

M. Arzruni, qui a étudié, par la méthode du prisme, les variations de biréfringence de la barytine, entre 20° et 200°, pour les raies C, D, F, a trouvé que les variations du coefficient b, dans la formule $a + \frac{b}{\lambda^2}$, étaient très faibles et que, entre 20° et 100°, la variation de $10^5 R$ était de 137 environ; notre formule donnerait 138. Il faut cependant observer que, d'après M. Arzruni, la variation de la biréfringence ne serait pas tout à fait rectiligne et qu'elle serait plus forte entre 100° et 200° qu'entre 0° et 100°. Mais la différence observée était à peine supérieure aux erreurs d'observation.

Il faut enfin remarquer que les observations de M. Arzruni donnent directement la différence des indices, tandis que, pour déduire cette différence des nombres que nous donnons, il faudrait les choisir par la dilatation

de l'unité de longueur de la barytine, ce qui est actuellement impossible.

Il est d'ailleurs intéressant de remarquer la vitesse relativement considérable avec laquelle la biréfringence diminue lorsque la température croît. Si cette vitesse se continuait sans variation, la biréfringence, au moins celle qui se manifeste suivant la normale au clivage p (001) de la barytine, deviendrait nulle à 1450° environ. Il est donc très possible que, vers cette température, la barytine subisse un phénomène particulier, tel qu'un changement d'état.

M. Arzruni a d'ailleurs observé que la différence de l'indice moyen et de l'indice minimum croissait, au lieu de décroître, avec la température. La barytine tend donc à donner un cristal uniaxe dont l'axe serait normal à p.

III. — Disthène.

Les observations relatives au disthène n'ont pas été aussi soignées que les précédentes. Nous ne les donnons ici qu'à titre d'indications.

La lame cristalline était une lame de clivage très pure, ayant $1^{mm},550$ d'épaisseur, mais d'une épaisseur un peu variable d'un point à un autre. Il est possible que les observations aux différentes températures aient porté sur des régions différentes de la lame. Les observations ont donné les résultats suivants :

$n+K$.	λ en μ.	$10^6 R'$ observé.	$10^6 R'$ calculé.
1° $\theta = 15°$,	$10^6 R'_{15°} = 350 + 7{,}25 \frac{1}{\lambda^2}$.		
7	0,5364	375,4	375,1
8	0,4782	382,6	381,7
9	0,4318	388,6	388,9
10	0,3957	395,7	396,3

2° $\theta = 180°$, $10^5 R'_{180°} = 352,4 + 7,30 \frac{1}{\lambda^2}$.

7	0,5377	376,4	377,6
8	0,4802	384,2	384,0
9	0,4344	390,9	391,1
10	0,3969	396,9	398,8

3° $\theta = 280°$, $10^5 R'_{280°} = 354,4 + 7,34 \frac{1}{\lambda^2}$.

7	0,5411	378,8	379,5
8	0,4829	386,3	385,8
9	0,4366	392,9	392,9
10	0,3976	397,6	400,8

4° $t = 485°$, $10^5 R'_{485°} = 355,6 + 8,93 \frac{1}{\lambda^2}$.

7	0,5411	378,8	38,6
8	0,4885	390,8	392,9
9	0,4446	400,1	400,8
10	0,4140	404,0	410,3

5° $t = 795°$, $10^5 R'_{795°} = 363 + 9,13 \frac{1}{\lambda^2}$.

7	0,5587	391,1	392,2
8	0,4993	399,4	399,6
9	0,4520	406,8	407,6
10	0,4131	413,1	416,4

6° $t = 995°$, $10^5 R'_{995°} = 368 + 9,26 \frac{1}{\lambda^2}$.

7	0,5664	396,5	396,9
8	0,5062	405,0	404,1
9	0,4570	411,3	412,2
10	0.4151	415,1	420,8

7° $t = 1050°$, $10^5 R'_{1050°} = 369,5 + 9,29 \frac{1}{\lambda^2}$.

7	0,5692	398,4	397,2
8	0,5068	405,4	405,6
9	0,4593	413,4	413,5
10	0,4170	417,0	423,4

On peut résumer ces diverses observations par les deux expressions suivantes, l'une s'appliquant entre 15° et 280°, l'autre entre 485° et 1050°.

La première, applicable entre 15° et 280°, est

$$10^5 R' = \left(349,8 + 7,25 \frac{1}{\lambda^2}\right)(1 + 0,0000475\, t).$$

La seconde, applicable entre 485° et 1050°, est

$$10^5 R' = \left(342,7 + 8,62 \frac{1}{\lambda^2}\right)(1 + 0,0000744\, t),$$

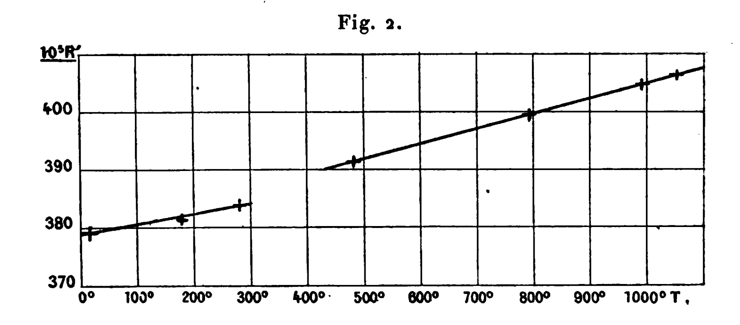
soit, en appelant R_t le retard à t^0 qui serait donné par une lame dont l'épaisseur serait de 1^{mm} à 0°,

$$\text{Entre 15° et 280°)} \quad 10^5 R = \left(225,7 + 4,68 \frac{1}{\lambda^2}\right)(1 + 0,0000475\, t).$$

$$\text{(Entre 485° et 1050°)} \quad 10^5 R = \left(221 + 5,56 \frac{1}{\lambda^2}\right)(1 + 0,0000744\, t).$$

Pour $\lambda = 0,500$, les variations de R avec la température t seraient représentées par la *fig.* 2, composée de

Fig. 2.



deux lignes droites, d'inclinaisons différentes ; il semble donc qu'entre 280° et 485°, il doive se produire un saut brusque. Mais les observations, on l'a vu, ne sont pas assez précises pour permettre d'affirmer la réalité du phénomène.

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES DÉRIVÉS AMYLIQUES ACTIFS;

PAR Mlle IDA WELT.

INTRODUCTION.

Les recherches qui font l'objet de ce Mémoire avaient pour but de compléter les données relatives aux dérivés amyliques actifs. Ces corps ont déjà fait l'objet de nombreuses recherches; mais les diverses observations polarimétriques qui ont été consignées jusqu'à présent n'étaient pas comparables entre elles, l'alcool amylique employé n'ayant pas toujours le même degré d'activité, et étant souvent même très peu actif.

Les seules observations effectuées au moyen d'un alcool actif sont celles de M. Le Bel (1) et de M. Plimpton (2). Plus récemment, l'étude des dérivés amyliques actifs a été entreprise au moyen d'un alcool très actif (préparé par la maison G. Claudon à Paris) d'abord par MM. Guye, Chavanne et Gautier (3), puis, récemment, par M. Walden (4).

Le travail que j'ai entrepris, sur le conseil de M. le professeur Guye, avait pour point de départ le même alcool Claudon de pouvoir rotatoire $[\alpha]_D = -4,4$. Les résultats que j'ai obtenus sont donc comparables avec ceux qui sont consignés dans ces derniers Mémoires.

Le principal but que j'avais en vue était surtout la vérification expérimentale de quelques-unes des conséquences de la formule du produit d'asymétrie, ce qui m'a

(1) *Bull. Soc. Chim.* (2), t. XXI, p. 542.
(2) *Chem. Soc.*, t. XXXIX, p. 332.
(3) *Comptes rendus*, 1893, 1894, 1895.
(4) *Zeitschrift f. Phys. Chem.*

amenée à étudier les trois séries de dérivés amyliques suivantes :

1. *Les hydrocarbures amyliques.* — Ils ont été obtenus par la méthode de Wurtz; jusqu'à présent, l'existence d'un maximum de pouvoir rotatoire dans une série homologue n'a été observée que sur des composés oxygénés. On pouvait donc se demander si ce maximum est en relation avec la fonction oxygénée; les hydrocarbures amyliques $\begin{matrix} CH^3 \\ C^2H^5 \end{matrix}\!\!>\!CH - CH^2R$ permettaient de soumettre cette question à un contrôle intéressant. On verra plus loin que les résultats de mes recherches confirment celles exécutées antérieurement par MM. Guye, Chavanne, Frankland et Mac Gregor. L'existence d'un maximum de pouvoir rotatoire, dans une série homologue de corps actifs, est indépendante de la fonction oxygénée.

2. *Les dérivés de l'acide amylacétique actif.* — L'existence de ce maximum de pouvoir rotatoire dans une série homologue n'est cependant pas un fait théoriquement nécessaire; il se peut, en effet, que les pouvoirs rotatoires de corps homologues soient tous décroissants. On verra plus loin que tel doit être le cas des éthers de l'acide amylacétique, si l'on se place au point de vue des conséquences de la formule du produit d'asymétrie. Mes expériences m'ont conduite aussi à la confirmation de cette déduction théorique. En outre, la préparation de l'acide amylacétique m'a donné l'occasion de préparer et d'étudier quelques dérivés amyliques actifs nouveaux qui sont décrits dans cette seconde Partie de mon travail.

3. *Les oxydes d'amyle à radicaux aromatiques.* — MM. Guye et Chavanne ([1]) ont décrit une série d'éthers-sels de l'alcool amylique qui se distinguent par un très faible pouvoir rotatoire. Il était dès lors intéressant de

([1]) *Comptes rendus*, t. CXIX, p. 906, et t. CXX, p. 452.

rechercher si les éthers à radicaux aromatiques accusaient le même caractère. Cette question, impossible à résoudre par la théorie, m'a paru cependant devoir être étudiée. Si l'on ne peut encore aujourd'hui en tirer des conclusions générales, les résultats que j'ai consignés dans ce travail, comparés à ceux qui seront obtenus à la suite d'études ultérieures, pourront peut-être avoir un jour quelque utilité. A défaut de conclusions générales, ces recherches m'ont donné l'occasion de faire quelques remarques sur les pouvoirs rotatoires des corps dérivés des séries ortho, méta et para [1].

Avant de relater mes expériences, je crois bien faire de donner quelques explications sur la manière dont ont été exécutées les diverses mesures relatives aux corps que j'ai préparés.

Les mesures polarimétriques ont été effectuées au moyen d'un excellent polarimètre à pénombre, système Lippich, permettant d'apprécier avec exactitude $0°,01$ à $0°,02$; la plupart des mesures ont été faites au moyen d'un tube polarimétrique de 5^{cm} de longueur, quelques-unes seulement avec un tube de 1^{cm} de longueur.

Pour contrôler la pureté des corps que j'ai préparés, j'ai déterminé, pour la plupart d'entre eux, la réfraction moléculaire, et j'ai toujours comparé les résultats fournis par l'expérience à ceux indiqués par le calcul; ces derniers ont été obtenus au moyen des réfractions atomiques consignées dans l'*Agenda du Chimiste* (édition de 1895).

Volumes moléculaires et poids moléculaires.

Il était intéressant de savoir si les dérivés amyliques que

---

[1] J'ai essayé, en outre, de préparer les dérivés amyliques répondant aux formules

$$A O . CH^2 . COOR \quad \text{et} \quad R . O . CH^2 . COO . A;$$

malheureusement, les rendements sont si mauvais que j'ai dû renoncer, après un long travail, à poursuivre cette étude.

j'ai préparés sont formés, à l'état liquide, de molécules simples ou complexes. Dans ce but, j'ai fait usage de la formule indiquée récemment par M. Traube [1], d'après laquelle on peut calculer le volume moléculaire apparent à 15° au moyen de coefficients atomiques. On sait que, si le poids moléculaire est normal, la valeur de $\frac{M}{d}$, calculée *a priori* [2], concorde avec la valeur expérimentale à 3 ou 4 unités près : si le poids moléculaire doit être doublé, ou divisé par 2, l'écart entre les valeurs observées et calculées est de 13 unités environ en plus ou en moins. Voici les résultats de cette comparaison, qui a été faite pour la plupart des corps décrits dans ce Mémoire, à l'exception de l'éthylamyle, dont l'échantillon que j'ai étudié contenait trop d'iodure d'éthyle pour se prêter à cette vérification.

	$\frac{M}{d}$ Obs.	Calc.
$C^3H^7.C^5H^{11}$	161	161
$C^4H^9.C^5H^{11}$	171	174
$(C^5H^{11})^2$	194	193
$CH^3COCH(C^5H^{11})COOC^2H^5$	211	211
$CH^2.C^5H^{11}.COOH$	142	143
$CH^2.C^5H^{11}.COOCH^3$	164	164
$CH^2.C^5H^{11}.COOC^2H^5$	183	181
$CH^3.CO.CH^2.C^5H^{11}$	157	158
$CH^3.CHOH.CH^2.C^5H^{11}$	159	162
$C^6H^5.OC^5H^{11}$	176	178
$C^6H^4(CH^3)OC^5H^{11}$ (para)	190	188
$C^6H^4(CH^3)OC^5H^{11}$ (ortho)	181	188
$C^6H^4(CH^3)OC^5H^{11}$ (méta)	185	188
$C^6H^3 \begin{cases} CH^3 \\ C^3H^7 \\ OC^5H^{11} \end{cases}$ (ortho)	232	233
$C^6H^3 \begin{cases} CH^3 \\ C^3H^7 \\ OC^5H^{11} \end{cases}$ (méta)	232	233

[1] TRAUBE, *Ber. d. D. Ch. Gesell.*, t. XXVIII, p. 410.

[2] D'après M. Traube, la valeur de $\frac{M}{d}$, calculée *a priori*, est donnée par la formule

$$\text{vol. mol.} = (m \times 10) + (n \times 3{,}05) + (p \times 1) + (q \times 4) + (r \times 6) + K,$$

(Voir la suite de la note à la page suivante).

L'accord très satisfaisant entre les valeurs calculées et observées démontre que tous les liquides que j'ai étudiés sont formés de molécules simples. Le dérivé amylique de l'orthocrésol laisse seul quelques doutes à cet égard.

CHAPITRE I.

HYDROCARBURES AMYLIQUES.

L'étude des hydrocarbures actifs contenant le radical amyle a fait l'objet des recherches de Wurtz ([1]) et plus récemment de M. Le Bel ([2]) et de M. Just ([3]).

L'iodure d'amyle que j'ai employé pour ces recherches provenait d'une préparation dans laquelle on avait mis en œuvre 400gr d'alcool amylique actif, $[\alpha]_D = -4,40$; c'est le même alcool qui a été employé par MM. Guye et Chavanne; il est un peu moins actif que celui employé par M. Le Bel pour préparer le méthylamyle et plus actif que celui employé par M. Just pour préparer l'éthylamyle et le diamyle. Le produit purifié par l'acide sulfurique distillait entre 139° et 144° (H moyenne = 727); il avait donné au polarimètre les résultats suivants :

$$\alpha_D = +5,58 \quad \text{pour } L = 1^{dm}, \quad d = 1,48,$$

d'où

$$[\alpha]_D = +3,77;$$

ce n'est donc pas un produit actif chimiquement pur si

(Suite de la note (2) de la page précédente).

dans laquelle la constante K = 25,7 pour les combinaisons de la série grasse et 12,9 pour les composés contenant un noyau benzénique. Les quantités m, n, p, q et r représentent les nombres d'atomes du composé

$$C^m H^n O'^p O''^q O'''^r.$$

Les lettres O', O'' et O''' désignent l'atome d'oxygène dans l'hydroxyle, dans le groupe carbonyle et dans le groupe d'éther oxyde.

([1]) *Ann. de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XLIV, p. 275.

([2]) *Bull. Soc. Chim.*, 2e série, t. XXV, p. 565.

([3]) *Lieb. Ann. Ch.*, t. CCXX, p. 157.

on le compare à l'iodure de M. Le Bel ($[\alpha]_D = +5,37$), mais les observations polarimétriques n'en conservent pas moins leur valeur relative, point essentiel pour le but poursuivi dans ces recherches.

La méthode adoptée pour transformer l'iodure d'amyle en hydrocarbures (éthylamyle, propylamyle, butylamyle) est celle indiquée par Wurtz. Cette méthode consiste à chauffer l'iodure d'amyle avec un iodure alcoolique (IC^2H^5, IC^3H^7, IC^4H^9) en présence de sodium. Dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant, on introduit les corps en proportions moléculaires (par exemple, 1^{mol} IC^5H^{11}, 1^{mol} IC^2H^5, 2^{at} Na); on laisse d'abord réagir à froid : au début le sodium se recouvre d'un dépôt bleu caractéristique, qui disparaît lorsqu'on continue à chauffer à l'ébullition jusqu'à transformation totale de sodium en iodure; cette opération exige plusieurs jours.

Les produits de la réaction sont ensuite distillés et fractionnés au moyen d'un tube Hempel-Monnet. Malgré tous les soins apportés à cette dernière opération, il est presque impossible d'obtenir un hydrocarbure exempt d'iodure, en raison du peu de différence entre les points d'ébullition des corps à séparer. Voici en effet ces températures d'ébullition, d'après le Dictionnaire de Beilstein ([1]) :

Éthylamyle.........	90°	Iodure	d'éthyle.....	72°
Propylamyle........	inconnue	»	de propyle...	102
Isobutylamyle.......	132	»	d'isobutyle..	120
Diamyle............	159	»	d'amyle.....	144

Pour enlever les dernières traces d'iodure, Wurtz chauffait encore en tube scellé l'hydrocarbure avec du sodium métallique. Dans le cas particulier, on n'a pas osé pratiquer ce mode de purification qui devait produire un commencement de racémisation des hydrocarbures actifs, ainsi qu'on a pu le vérifier.

([1]) BEILSTEIN, *Handbuch*, 3e édition, t. I.

C'est pourquoi ces derniers ont tous une densité un peu trop forte qui accuse la présence d'une certaine quantité d'iodure alcoolique ; on a du reste fondé sur ce fait un mode de correction des valeurs de $[\alpha]_D$, qui sera indiqué plus loin.

Éthylamyle $\begin{matrix} CH^3 \\ C^2H^5 \end{matrix} \rangle CH.CH^2.CH^2.CH^3.$

La préparation a été effectuée sur 70gr d'iodure d'amyle actif. On a chauffé pendant trois jours au bain d'huile à 120° ; les produits qui ont été ensuite distillés étaient un peu rougeâtres ; ils ont été fractionnés cinq fois.

On a obtenu enfin 9gr environ d'éthylamyle passant entre 80°-88°. Une partie de l'iodure d'amyle se transforme en diamyle, ce qui explique la petitesse du rendement.

Mesures du pouvoir rotatoire (1).

A 17°............. $\alpha_D = +2,02$ pour $L = 0^{dm},5$
A 60°............. $\alpha_D = +1,81$ »
(3 observ. seulement).

$$d_{10} = 0,7806, \qquad d_{58} = 0,7313.$$

Avec ces éléments on calcule

$$d_{17} = 0,773, \qquad d_{60} = 0,729.$$

A 17°............ $[\alpha]_D = \frac{+2,02}{0,5 \times 0,773} = +5,22$

A 60°............ $[\alpha]_D = \frac{+1,83}{0,5 \times 0,729} = +5,03$

Propylamyle $\begin{matrix} CH^3 \\ C^2H^5 \end{matrix} \rangle CH.CH^2.CH^2.CH^2.CH^3.$

---

(1) Sauf indication contraire, les mesures de pouvoir rotatoire sont des moyennes déduites d'une dizaine d'observations.

La préparation a été effectuée sur 86^{gr} d'iodure d'amyle actif. On a chauffé pendant cinq jours au bain d'huile à 135°; les produits d'une première distillation, faite au bain de sable, ont été ensuite fractionnés cinq fois. On a obtenu 6^{gr} environ d'un liquide passant entre 110° et 120°.

Cet hydrocarbure n'a pas encore été décrit.

Mesures du pouvoir rotatoire.

A 16°............ $\alpha_D = +2,22$ pour $L = 0^{dm},5$
A 54°............ $\alpha_D = +2,07$ »

$$d_{16} = 0,7075, \quad d_{70} = 0,6682.$$

Avec ces éléments on calcule

$$d_{16} = 0,7075, \quad d_{54} = 0,680.$$

A 16°.......... $[\alpha]_D = \dfrac{+2,22}{0,5 \times 0,7075} = +6,28$

A 54°.......... $[\alpha]_D = \dfrac{+2,07}{0,5 \times 0,680} = +6,09$

Mesure de la réfraction moléculaire.

$n_D = 1,4018$ à 18°,3, $d_{18,3} = 0,7052$ (calc.).

	Observé.	Calculé.
MR.............	38,95	38,93

Isobutylamyle $\begin{matrix} CH^3 \\ C^2H^5 \end{matrix} \Big> CH.CH^2.CH^2.CH \Big< \begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}$.

Préparation effectuée sur 83^{gr} d'iodure d'amyle actif. On a chauffé pendant quatre jours au bain d'huile à 140°. La première distillation a été faite au bain de sable; puis, après quatre fractionnements, on a recueilli 7^{gr} d'un liquide passant entre 128° et 134°.

Mesures du pouvoir rotatoire.

A 20°............. $\alpha_D = +2,05$ pour $L = 0^{dm},5$
A 51°............. $\alpha_D = +1,91$ »

$d_{16,5} = 0,8813$, $d_{65} = 0,8373$.

Avec ces éléments on calcule

$d_{20} = 0,7266$, $d_{51} = 0,7030$.

A 20°........... $[\alpha]_D = \dfrac{+2,05}{0,5 \times 0,7266} = +5,64$

A 51°........... $[\alpha]_D = \dfrac{+1,91}{0,5 \times 0,7039} = +5,43$

Mesure de la réfraction moléculaire.

$n_D = 1,4072$ à 18°, $d_{18} = 0,7281$ (calc.),

	Observé.	Calculé.
MR.............	43,29	43,53

Diamyle $\begin{matrix} CH^3 \\ C^2H^5 \end{matrix}\!\!>\!CH-CH^2-CH^2-CH\!<\!\!\begin{matrix} C^2H^5 \\ CH^3 \end{matrix}$.

Premier échantillon. — La préparation a été effectuée sur 70^{gr} d'iodure d'amyle. On a chauffé pendant six jours. Les produits de la distillation au bain de sable ont été fractionnés quatre fois et l'on a recueilli 15^{gr} passant entre 153°-157°.

Mesures du pouvoir rotatoire.

A 21°............. $\alpha_D = +9,32$ pour $L = 1^{dm},0$
A 78°............. $\alpha_D = +4,17$ pour $L = 0^{dm},5$

$d_{21} = 0,7301$, $d_{58} = 0,7049$.

Avec ces éléments on calcule

$$d_{78} = 0,691.$$

A 21°........... $[\alpha]_D = \frac{+9,32}{1 \times 0,7301} = +12,08$

A 78°........... $[\alpha]_D = \frac{+4,17}{0,5 \times 0,691} = +12,07$

Mesure de la réfraction moléculaire.

$n_D = 1,4149$ à 17°,2, $d_{17,2} = 0,7281$ (calc.).

	Observé.	Calculé.
MR.............	48,82	48,13

Deuxième échantillon. — Dans les préparations précédentes on a toujours recueilli une partie liquide passant au-dessus de 145°. Ces divers liquides ont été réunis et soumis à des distillations fractionnées, ce qui a permis d'isoler un second échantillon de diamyle bouillant entre 154°-156°.

Mesures du pouvoir rotatoire.

A 17°............. $\alpha_D = +4,42$ pour $L = 0^{dm},5$

$$d_{16,5} = 0,7404.$$

Avec ces éléments on calcule

$$d_{17} = 0,740,$$

A 17°.......... $[\alpha]_D = \frac{+4,42}{0,5 \times 0,740} = +11,95.$

Mesure de la réfraction moléculaire.

$n_D = 1,4153$ à 17°,8, $d_{17,8} = 0,7394$ (calc.).

	Observé.	Calculé.
MR..............	48,11	48,13

D'après les résultats donnés par la mesure de la réfraction moléculaire, ce deuxième échantillon est un peu plus pur que le premier. Je regarde donc la valeur

$$[\alpha]_D = +11,95$$

comme plus exacte.

Valeurs corrigées du pouvoir rotatoire spécifique.

Comme je l'ai indiqué plus haut, les densités de plusieurs hydrocarbures sont un peu plus fortes que celles indiquées par Wurtz et Schorlemmer, ce qui indique la présence d'un peu d'iodure alcoolique. Ces densités ont donné lieu aux calculs de correction suivants :

I. — ÉTHYLAMYLE.

On a trouvé, pour cet hydrocarbure, $d_{17} = 0,7734$. D'après Just [1], on a $d_{20} = 0,6985$. En supposant le même coefficient de dilatation que celui qui a été trouvé plus haut, on déduit de ce chiffre $d_{17} = 0,6926$, soit en nombre rond 0,693. La densité de l'iodure d'éthyle à 17° est 1,941.

Avec ces données, on calcule que le produit sur lequel on a opéré contient, sur 100^{cc}, à 17°,

	gr
$6^{cc},45$ IC^2H^5	12,5
$93^{cc},55$ $C^2H^5.C^5H^{11}$	64,9
	77,4

Au lieu d'un hydrocarbure pur, on s'est donc servi d'une solution de $64^{gr},9$ d'hydrocarbure dilué au volume de

$$\frac{77,4}{0,773} = 100^{cc},1.$$

(1) *Lieb. Ann. Chem.*, t. CCXXII, p. 157.

Appliquant la formule relative au pouvoir rotatoire des corps en solution, on trouve

$$[\alpha]_D = \frac{+2,02 \times 100,1}{0,5 \times 64,9} = +6,23.$$

En prenant comme densité de l'éthylamyle celle trouvée par Schorlemmer [1], soit $d_{17,5} = 0,6819$, on trouverait, tous calculs faits,

$$[\alpha]_D = +6,43.$$

Avec la densité indiquée par Wurtz [2], soit $d_0 = 0,7069$, on trouverait, tous calculs faits,

$$[\alpha]_D = +6,29.$$

Ces trois valeurs (+ 6,23, + 6,29, + 6,43) conduisent à une valeur moyenne = + 6,32.

II. — Propylamyle.

Cet hydrocarbure n'ayant pas encore été décrit, on a adopté comme valeur exacte de la densité le nombre moyen entre les densités de l'éthylamyle et de l'isobutylamyle, soit

$d_{17,5} = 0,682$ pour l'éthylamyle,
$d_{17} = 0,711$ pour l'isobutylamyle,

ce qui donne $d_{17} = 0,696$ pour le propylamyle, nombre que l'on peut prendre tel quel pour d_{16}.

Pour l'iodure de propyle, on a pris $d_{16} = 1,747$; tous calculs faits, on trouve

$$[\alpha]_D = +6,44.$$

---

(1) Beilstein, *Handb. d. org. Chem.*, 3e édition, t. I, p. 104.
(2) *Ann. Chim. Phys.*, 3e série, t. XLIV, p. 275.

III. — Isobutylamyle.

La densité, d'après Wurtz ([1]), est 0,7274. Avec nos coefficients, on calcule $d_{20} = 0,7095$, soit en nombre rond 0,710. Pour l'iodure d'isobutyle à 20°, on a $d_{20} = 1,608$ (Beilstein) ([2]). Tous calculs faits, on trouve

$$[\alpha]_D = +5,88.$$

IV. — Diamyle.

La densité du diamyle était très voisine de celle indiquée par divers savants [0,7301 à 21° au lieu de 0,7463 à 22° (Just); cette densité un peu forte paraît indiquer la présence d'un peu d'iodure d'amyle dans le produit de M. Just]; il n'y avait donc pas lieu de faire la correction.

Valeurs corrigées de $[\alpha]_D$ *aux températures élevées.*

Les valeurs corrigées de $[\alpha]_D$ aux températures élevées ont été obtenues en multipliant les valeurs trouvées par le rapport de la valeur corrigée à la valeur trouvée à basse température.

I. Éthylamyle

$$[\alpha]_D \text{ à } 60°, \text{ corrigé} \ldots \quad \frac{+5,03 \times 6,32}{5,22} = +6,09$$

II. Propylamyle

$$[\alpha]_D \text{ à } 54°, \text{ corrigé} \ldots \quad \frac{+6,09 \times 6,44}{6,28} = +6,25$$

III. Isobutylamyle

$$[\alpha]_D \text{ à } 51°, \text{ corrigé} \ldots \quad \frac{+5,43 \times 5,88}{5,64} = +5,66$$

([1]) Beilstein, *Handb. d. org. Chem.*, 3e édition, t. I, p. 104.
([2]) Beilstein, *Handb. d. org. Chem.*, 3e édition, t. I.

L'ensemble des valeurs observées et corrigées se trouve réuni dans les deux Tableaux suivants :

TABLEAU I. — *Pouvoirs rotatoires à la température ordinaire.*

	Valeurs		
	observées. $[\alpha]_D$.	corrigées. $[\alpha]_D$.	Températures.
Éthylamyle...	+ 5,22	+6,23 à +6,43	17°
Propylamyle..	+ 6,28	+6,44	16
Isobutylamyle.	+ 5,64	+5,88	20
Diamyle I	+12,08		21
Diamyle II....	+11,95		17

TABLEAU II. — *Pouvoirs rotatoires à une température élevée.*

	Valeurs		
	observées. $[\alpha]_D$.	corrigées. $[\alpha]_D$.	Températures.
Éthylamyle..........	+ 5,03	+6,09	60°
Propylamyle.........	+ 6,09	+6,25	54
Isobutylamyle........	+ 5,43	+5,66	57
Diamyle I............	+12,06		78

On voit par ces observations que le pouvoir rotatoire est peu altéré par une élévation de température; dans ces conditions, il tend à diminuer.

Voici maintenant les remarques générales que l'on peut formuler sur les résultats de ces recherches entreprises dans le but de vérifier quelques-unes des conséquences de la formule du produit d'asymétrie.

On constatera en premier lieu que tous les hydrocarbures étudiés sont dextrogyres, ainsi qu'on pouvait le prévoir.

En second lieu, les pouvoirs rotatoires des hydrocarbures possédant un seul carbone asymétrique :

Éthylamyle.....	$[\alpha]_D = +6,23$ à $+6,43$
Propylamyle....	$= +6,44$
Isobutylamyle...	$= +5,88$

passent par un maximum. Ce maximum ne doit cependant être affirmé qu'avec réserve, car, d'une part, les valeurs de $[\alpha]_D$ sont relativement très voisines les unes des autres, et les différences, surtout entre les deux premières valeurs, sont à peu près de l'ordre des erreurs d'expérience; d'autre part, le terme isobutylamyle n'est pas strictement comparable aux deux autres, chez lesquels les radicaux éthyle et propyle appartiennent à la série normale. Pour ces raisons, la position exacte du maximum reste indécise, mais son existence ne saurait être mise en doute; elle résulte, dans tous les cas, de la presque égalité des valeurs de $[\alpha]_D$, fait qui caractérise le passage par le maximum [*voir*, par exemple, la série des éthers-sels de l'alcool amylique de MM. Guye et Chavanne [1] et celle des éthers-sels de l'acide glycérique de MM. Frankland et Mac Gregor [2]].

Si l'on calcule les valeurs du produit d'asymétrie par la formule simplifiée [3]

$$P = \frac{(a-b)(a-c)(a-d)(b-c)(b-d)(c-d)}{(a+b+c+d)^6}$$

pour les premiers termes de cette série, on trouve

	$P \times 10^6$.
Éthylamyle..............................	195
Propylamyle..............................	321
Butylamyle..............................	371
Pentylamyle (diamyle à un seul radical actif).	374
Hexylamyle..............................	355

---

(1) GUYE et CHAVANNE, *Comptes rendus*, 19 nov. 1894.
(2) FRANKLAND et MAC GREGOR, *Journ. of Chem. Soc.*, 1894.
(3) GUYE, *Comptes rendus*, t. CXVI, p. 1378.

C'est le pentylamyle qui correspond au maximum; on constate, en outre, que les valeurs de P sont très rapprochées les unes des autres pour les trois termes consécutifs de la série, dans le voisinage du maximum (butylamyle, pentylamyle, hexylamyle).

En troisième lieu, on remarquera que le pouvoir rotatoire du diamyle est environ le double de celui des termes qui le précèdent. Ce résultat est conforme aux idées développées par MM. Guye et Gautier ([1]), d'après lesquels le pouvoir rotatoire d'un corps renfermant deux carbones asymétriques identiques, tel que le diamyle, doit être égal au double du pouvoir rotatoire d'un diamyle contenant un radical amyle actif et un radical amyle inactif.

CHAPITRE II.

SUR L'ACIDE AMYLACÉTIQUE ACTIF ET QUELQUES-UNS DE SES DÉRIVÉS.

L'acide amylacétique a été déjà préparé par MM. Paal et Hoffmann ([2]), qui l'ont obtenu au moyen du malonate d'éthyle et l'ont décrit comme un corps inactif. J'ai préparé cet acide par la méthode de MM. Frankland et Duppa ([3]), en faisant d'abord réagir l'iodure d'amyle sur le composé sodique de l'éther acétylacétique et en saponifiant ensuite cet éther.

I. — Éther éthylique de l'acide amylacétylacétique $CH^3.CO.CH(C^5H^{11}).CO.OC^2H^5$.

La préparation a été effectuée en faisant réagir à chaud,

([1]) *Arch. des Sciences phys. et nat.*, t. XX, p. 172, 1893; *Comptes rendus*, 29 octobre 1894.

([2]) *Chem. Ber.*, t. XXIII, p. 1499.

([3]) *Ann. Chem. Pharm.*, t. CXXXVIII, p. 388.

sur 150^{gr} d'éther acétylacétique, 80^{gr} d'éthylate de sodium et 235^{gr} d'iodure d'amyle (soit 1 molécule-gramme).

On a chauffé ensuite au bain-marie pour enlever l'alcool en excès, puis au bain d'huile jusqu'à réaction neutre. Après refroidissement, on ajoute de l'eau. L'éther formé se sépare et, après avoir été séché sur du sulfate de soude anhydre, il a été fractionné.

Rendement : 53^{gr} passant à 223°-233°.

On sait que ces éthers subissent toujours une certaine décomposition lorsqu'on les distille, mais celle-ci paraît sans grande influence sur le pouvoir rotatoire de l'acide amylacétique obtenu par saponification.

Mesures du pouvoir rotatoire.

Première fraction :

$L = 2^{dm}$.

P.E = 190°-223°, $d_{22} = 0,9466$, $\alpha_D = 14,01$, $[\alpha]_D = +7,41$.

Deuxième fraction :

223-233, $d_{21} = 0,9324$, 16,65, +8,93.

Troisième fraction :

233-250, $d_{21} = 0,9371$, 12,73, +6,79.

Valeur moyenne $[\alpha]_D = +7,71$.

L'iodure d'amyle employé avait un pouvoir rotatoire

$[\alpha]_D = +3,69$ à 20° ; $d_{20} = 1,47$.

II. — Acide amylacétique $CH^2.C^5H^{11}.COOH$.

On a saponifié chacune des trois fractions ci-dessus en opérant de la façon suivante : pour 40^{gr} d'éther, on prépare une pâte en délayant 80^{gr} de potasse à l'alcool avec 12^{gr} d'eau et 12^{gr} d'alcool. On verse l'éther sur cette pâte.

Ensuite on chauffe pendant plusieurs heures avec précaution, et, après refroidissement, on verse le tout dans un grand excès d'eau. On ajoute ensuite de l'éther ordinaire ; la couche éthérée contient une cétone ainsi qu'un produit qui sera mentionné plus loin ; la couche alcaline contient l'acide. On concentre cette dernière au volume de 100^{cc}-200^{cc}, et l'on ajoute lentement 140^{gr} d'acide sulfurique dilué dans son volume d'eau. L'acide surnage. On le sépare et on le distille.

Les trois fractions ci-dessus ont donné ensemble 59^{gr} de cétone brute et 15^{gr} d'un échantillon moyen d'acide distillant environ 3° plus haut que le naphtalène ([1]) ; son point d'ébullition est donc de 221° sous la pression $H = 760$.

Mesures du pouvoir rotatoire.

$d_{20} = 0,9149$ ([2]) ; $\alpha_D = +3,86$ pour $L = 0^{dm},5$ à 20° ;
$d_{54} = 0,8902$; $\alpha_D = +3,40$ » à 54° ;

d'où l'on déduit

$$[\alpha]_D = +8,44 \text{ à } 20^\circ \quad \text{et} \quad [\alpha]_D = +7,64 \text{ à } 54^\circ.$$

M. Goudet a bien voulu répéter aussi pour moi la préparation de l'acide amylacétique au moyen du malonate d'éthyle, et il a trouvé

$$d = 0,888, \quad \alpha_D = +0,79 \text{ pour } L = 0^{dm},1,$$

d'où

$$[\alpha]_D = +8,9.$$

L'acide amylacétique est trop peu soluble dans l'eau, pour que son pouvoir rotatoire soit mesurable en dissolution aqueuse.

([1]) MM. Paal et Hoffmann indiquent 208-210°. C'est à peu près ce que j'ai observé (212-214°), en négligeant la correction pour la partie du thermomètre non plongée dans la vapeur.

([2]) D'après MM. Paal et Hoffmann, $d_{19} = 0,9122$.

III. — ÉTHERS MÉTHYLIQUE ET ÉTHYLIQUE DE L'ACIDE AMYLACÉTIQUE.

Ces éthers ont été préparés en chauffant directement un mélange dans les proportions de 1 molécule-gramme d'acide, 3 molécules-grammes d'alcool et 3 gouttes d'acide sulfurique concentré. On reprend le produit par une solution de carbonate de soude jusqu'à réaction alcaline persistante ; on sépare, on lave avec de l'eau, on dessèche sur du carbonate de potasse sec, et l'on fractionne. Dans les deux cas, on a opéré avec l'alcool absolu.

Éther méthylique $CH^2.C^5H^{11}.CO.OCH^3$.

8^{gr} d'acide amylacétique ont donné un rendement de 5^{gr} d'éther passant à 158°-164° (1).

Mesures du pouvoir rotatoire.

$d_{25} = 0,8764$; $\alpha_D = +2,94$ pour $L = 0^{dm},5$ à 25° ;
$d_{61} = 0,8449$; $\alpha_D = +2,47$ » à 75°.

On calcule

$$d_{75} = 0,8327,$$

d'où

$$[\alpha]_D = +6,71 \text{ à } 25° \quad \text{et} \quad [\alpha]_D = +5,92 \text{ à } 75°.$$

Mesure de la réfraction moléculaire.

$n_D = 1,4147$ à 16°,6 ; $d_{16,6} = 0,8855$ (calc.).

	Observé.	Calculé.
MR	40,69	40,79

Éther éthylique $CH^2.C^5H^{11}.CO.OC^2H^5$.

15^{gr} d'acide amylacétique ont donné 8^{gr} d'éther passant à 173°-179° (2).

(1) Pression moyenne à Genève, H = 727.
(2) *Ibid.*

Mesures du pouvoir rotatoire.

$d_{21} = 0,8644$; $\alpha_D = +2,88$ pour $L = 0^{dm},5$ à 21° ;
$d_{72} = 0,8250$; $\alpha_D = +2,42$ » à 72° ;

d'où

$$[\alpha]_D = +6,66 \text{ à } 21° \quad \text{et} \quad [\alpha]_D = +5,87 \text{ à } 72°.$$

IV. — Méthylhexylcétone $CH^3.CO.CH^2.C^5H^{11}$.

Lorsqu'on a saponifié l'éther amylacétylacétique, on a obtenu 59^{gr} d'un produit insoluble dans la potasse, et que l'on a pu facilement isoler par extraction à l'éther. Ce dernier, soumis au fractionnement, donne :

1° De la méthylhexylcétone (27^{gr}) passant à 163°-174° (la plus grande partie à 167°-168°) ;

2° Un liquide très sirupeux passant au-dessus de 300°.

Cette dernière portion a été encore fractionnée, et l'on a recueilli deux parties, l'une distillant à 310°-330°, l'autre à 330°-370. Ces corps n'ont pas été étudiés d'une façon complète. Ils sont tous deux actifs. Les pouvoirs rotatoires, mesurés sur des solutions benzéniques, sont

$$[\alpha]_D = +8,29$$

pour le premier, et

$$[\alpha]_D = +9,03$$

pour le second.

La fraction 330°-370°, analysée, a à peu près la composition d'un corps répondant à la formule

$$\begin{matrix} CH^3 \\ C^5H^{11} \end{matrix} \Big\rangle C = CH - CO - C^5H^{11},$$

homologue de l'oxyde de mésityle.

	Trouvé.	Théorie pour $C^{14}H^{26}O$.
C..................	79,46	80,00
H..................	12,02	12,38

Cette interprétation paraît justifiée par le fait que l'ébullition prolongée avec l'acide sulfurique très étendu décompose partiellement ce produit en régénérant une petite quantité de méthylhexylcétone ; on sait que l'oxyde de mésityle donne, dans les mêmes conditions, de l'acétone. Cependant cette manière de voir demande confirmation.

Pouvoir rotatoire de la méthylhexylcétone.

$d_{19} = 0,8174$; $\alpha_D = +2,07$ pour $L = 0^{dm},5$ à 20° ;
$d_{57} = 0,7893$; $\alpha_D = +1,74$ » à 57° ;

d'où

$[\alpha]_D = +5,06$ à 20° et $[\alpha]_D = +4,41$ à 57°.

V. — Alcool secondaire : méthylhexylcarbinol $CH^3.CHOH.CH^2.C^5H^{11}$.

On dissout 27gr d'acétone dans 230gr d'alcool, et l'on ajoute peu à peu 29gr de sodium, en élevant un peu la température à la fin de la réaction et en ayant soin d'agiter constamment, tant que dure la réaction. Lorsque le sodium est complètement dissous, on entraîne l'alcool par un courant de vapeur d'eau ; le liquide distillé est additionné de sel marin pour faciliter la séparation de l'alcool qui surnage. Celui-ci est ensuite fractionné, et l'on obtient de premier jet un alcool (13gr) passant à 167°-174°, la plus grande partie ayant été recueillie entre 167° et 169°.

Mesure du pouvoir rotatoire.

$d_{21} = 0,8174$; $\alpha_D = +3,84$ pour $L = 1^{dm}$ à 24° ;

d'où

$[\alpha]_D = +4,69$ à 24°.

Mesure de la réfraction moléculaire.

$n_D = 1,4272$ à 16°,1 ; $d_{16,1} = 0,8152$ (calc.).

	Observé.	Calculé.
MR	40,97	40,45

Bien que le point d'ébullition et la densité de cet alcool diffèrent très peu des valeurs trouvées pour l'acétone, les pouvoirs rotatoires permettent cependant de distinguer nettement les deux corps.

La presque identité des points d'ébullition et des densités n'est, du reste, pas un fait nouveau. Ainsi l'on trouve, pour le méthylisoamylcarbinol ([1]) et l'acétone qui en dérive :

	Méthyliso-amylcarbinol.	Méthyliso-amylcétone.
Densités	0,8185	0,8175
Points d'ébullition..	148°-150°	142°-144°

Conclusions. — Le principal résultat de ces expériences est relatif aux éthers de l'acide amylacétique. Si l'on calcule les valeurs du produit d'asymétrie des éthers méthylique et éthylique, on trouve des nombres décroissants; il en est de même des pouvoirs rotatoires :

	$[\alpha]_D$.	$P \times 10^6$.
Amylacétate de méthyle...	+6,71	375
Amylacétate d'éthyle.....	+6,66	343

On ne peut donc rencontrer, dans cette série, un éther à pouvoir rotatoire maximum ; le premier terme est déjà sur la branche descendante de la courbe.

On remarquera aussi que l'acétone et l'alcool, bien que ayant à peu près le même poids moléculaire (la différence $H^2 = 2$), ont cependant des pouvoirs rotatoires différents, + 5,06 pour le premier composé, et + 4,69 pour le second.

([1]) BEILSTEIN, *Handbuch*, 2e édit., t. I, p. 249 et 814.

CHAPITRE III.

OXYDES D'AMYLE A RADICAUX AROMATIQUES.

L'iodure d'amyle employé pour ces opérations donnait une déviation polarimétrique $\alpha_D = +5,30$, pour $L = 1^{dm}$. La méthode adoptée pour transformer le phénol ou ses homologues en éthers amyliques est la suivante (¹) : On prépare d'abord le sel de sodium du phénol en le neutralisant par la soude caustique jusqu'à réaction alcaline, ou bien en y dissolvant, en quantité calculée, du sodium métallique. Dans le premier cas, on évapore dans le vide pour enlever toute l'eau, de façon à éviter la transformation ultérieure de l'iodure d'amyle en alcool amylique. Ensuite, on ajoute l'iodure d'amyle en quantité calculée d'après les proportions moléculaires. Il faut chauffer à 145° au bain d'huile pendant plusieurs heures. La réaction est terminée lorsqu'il n'y a plus de produits distillant à cette température, tous les éthers-oxydes ayant un point d'ébullition beaucoup plus élevé. On reprend les produits de la réaction par l'eau légèrement alcaline. Deux couches se forment; on les sépare et, après avoir séché l'éther-oxyde sur du carbonate de potasse calciné, on le soumet à plusieurs distillations fractionnées.

I. — Oxyde de phényle et d'amyle $C^6H^5 - O - C^5H^{11}$.

La préparation a été effectuée au moyen de 25^{gr} de phénol. Le sel de sodium a été préparé par neutralisation à la soude. On a chauffé pendant sept heures avec l'iodure

(¹) Il va de soi que je ne pouvais employer les procédés qui consistent à faire réagir en tubes scellés les combinaisons sodiques des phénols et l'iodure d'amyle; cette manière d'opérer pouvait provoquer une racémisation partielle.



d'amyle. Les produits qui ont été ensuite distillés étaient légèrement jaunâtres. Ils ont été fractionnés trois fois. On a recueilli environ 6^{gr} passant entre 212° et 227°.

Mesure du pouvoir rotatoire.

A 17° .... $\alpha_D = +1,87$ pour $L = 0^{dm},5$,

$$d_{17} = 0,9331.$$

Avec ces éléments on calcule

$$[\alpha]_D = \frac{+1,87}{0,5 \times 0,9331} = +4,01.$$

Mesure de la réfraction moléculaire.

$n_D = 1,4985$ à 17°, $d_{17} = 0,9331$ (obs.).

	Observé.	Calculé.
MR	51,55	51,13

II. — Oxyde de paracrésyle et d'amyle
$C^5H^{11}.O.C^6H^4.CH^3$ (1, 4).

La préparation a été effectuée au moyen de 8^{gr} de paracrésol, 1^{gr} de sodium métallique et 9^{gr} d'iodure d'amyle. La réaction a duré deux heures. Après deux fractionnements, j'ai recueilli environ 4^{gr} d'un produit incolore, passant entre 210°-230°.

Mesure du pouvoir rotatoire.

A 19° .... $\alpha_D = +0,40$ pour $L = 0^{dm},1$

$$d_{17} = 0,9408.$$

Avec ces éléments on calcule

$$d_{19} = 0,9393$$

et

$$[\alpha]_D = \frac{+0,40}{0,1 \times 0,9393} = +4,26.$$

Mesure de la réfraction moléculaire.

$n_D = 1,5069$ à $19°$, $d_{19} = 0,939$ (calc.).

	Observé.	Calculé.
MR	55,59	55,73

III. — Oxyde d'orthocrésyle et d'amyle
$C^5H^{11} - O - C^6H^4.CH^3$ (1, 2).

La préparation a été effectuée au moyen de 7gr d'orthocrésol, 1gr de sodium métallique et 10gr d'iodure d'amyle. On a chauffé pendant deux heures au bain d'huile à 150°. Après cinq fractionnements, j'ai recueilli environ 2gr d'un liquide passant entre 210°-215°.

Mesure du pouvoir rotatoire.

A 20°............ $\alpha_D = +0,38$ pour $L = 0^{dm},1$,

$d_{20} = 0,9839$.

Avec ces éléments on calcule

$$[\alpha]_D = \frac{+0,38}{0,1 = 0,9839} = +3,86.$$

Mesure de la réfraction moléculaire.

$n_D = 1,5049$ à $20°$, $d_{20} = 0,984$ (obs.).

	Observé.	Calculé.
MR	54,03	55,73

IV. — Oxyde de métacrésyle et d'amyle
$C^5H^{11} - O - C^6H^4.CH^3$ (1, 3).

La préparation a été effectuée avec 5gr de métacrésol, 1gr de sodium métallique et 9gr d'iodure d'amyle. On a chauffé pendant deux heures au bain d'huile à 150°. Les

produits de la distillation ont été fractionnés quatre fois. On a obtenu enfin 3^{gr} d'un liquide passant entre 230° et 240°.

Mesure du pouvoir rotatoire.

A 22° .... $\alpha_D = +0,37$ pour $L = 0^{dm},1$

$$d_{22} = 0,4922.$$

Avec ces éléments on calcule

$$[\alpha]_D = \frac{+0,37}{0,1 \times 0,4922} = +3,93.$$

Mesure de la réfraction moléculaire.

$n_D = 1,5049$ à 19°, $d_{19} = 0,944$ (calc.).

	Observé.	Calculé.
MR	55,85	55,73

V. — Oxyde de thymyle et d'amyle

$$\begin{matrix} C^2H^5 \\ CH^3 \end{matrix}\!\!>\!CH.CH^2 - O - C^6H^3\!<\!\!\begin{matrix} CH^3 \\ C^3H^7 \end{matrix} \quad (1, 4, 5).$$

La préparation a été effectuée avec 5^{gr} de thymol, $0^{gr},7$ de sodium métallique et 6^{gr} d'iodure d'amyle. On a chauffé pendant trois heures au bain d'huile à 150°. Les produits de cette réaction ont été fractionnés trois fois et j'ai recueilli finalement 4^{gr} d'un liquide passant entre 250° et 260°.

Mesure du pouvoir rotatoire.

A 18° .... $\alpha_D = +0,39$ pour $L = 0^{dm},1$,

$$d_{18} = 0,934.$$

Avec ces éléments on calcule

$$[\alpha]_D = \frac{+0,39}{0,1 \times 0,934} = +4,17.$$

Mesure de la réfraction moléculaire.

$n_D = 1,5056$ à 17°, $d_{17} = 0,935$ (obs.).

	Observé.	Calculé.
MR	69,96	69,54

VI. — Oxyde de carvacryle et d'amyle

$$\begin{matrix} C^2H^5 \\ CH^3 \end{matrix} \rangle CH.CH^2.O.C^6H^3 \langle \begin{matrix} CH^3 \\ C^3H^7 \end{matrix} \quad (1, 4, 6).$$

La préparation a été effectuée sur 6gr de carvacrol, 0gr,7 de sodium métallique et 6gr d'iodure d'amyle. On a chauffé pendant deux heures au bain d'huile à 150°. Les produits de la réaction ont donné, après cinq fractionnements, environ 3gr d'un liquide passant entre 250° et 270°.

Mesure du pouvoir rotatoire.

A 19°......... $[\alpha]_D = +0,38$ pour $L = 0^{dm},1$,

$d_{19} = 0,955$.

Avec ces éléments on calcule

$$[\alpha]_D = \frac{+0,38}{0,1 \times 0,955} = +4,01.$$

Mesure de la réfraction moléculaire.

$n_D = 1,5050$ à 18°, $d_{18} = 0,956$ (calc.).

	Observé.	Calculé.
MR	69,72	69,54

Conclusions.

		$[\alpha]_D$.	$P \times 10^6$.
Oxyde d'amyle et de	phényle......	+ 4,01	309
»	benzyle (¹)...	+ 1,83	278
»	paracrésyle...	+ 4,26	
»	orthocrésyle..	+ 3,86	
»	métacrésyle...	+ 3,93	
»	thymyle......	+ 4,17	218
»	carvacryle....	+ 4,08	

Les principales conclusions que l'on peut tirer des mesures consignées dans le Tableau ci-dessus sont les suivantes :

1° Si l'on considère l'oxyde de phénylamyle et celui de benzylamyle, les pouvoirs rotatoires vont en décroissant, de même que les valeurs du produit d'asymétrie; ces résultats sont la confirmation de ceux obtenus avec les éthers de l'acide amylacétique.

2° Les dérivés de l'oxyde de phénylamyle substitués dans le noyau benzénique ne donnent lieu à aucune régularité semblable ; on peut remarquer seulement que les substitutions en ortho, méta et para modifient toujours le pouvoir rotatoire d'une façon analogue. C'est le cas des séries suivantes :

Éthers des acides aromatiques (²).	$[\alpha]_D$.
Benzoate d'amyle......................	+ 4,96
o. Toluate »	+ 4,55
p. Toluate »	+ 5,20

Éthers des acides carbamiques (³).	$[\alpha]_D$.
Phénylcarbamate d'amyle...............	+ 4,19
o. Tolylcarbamate »	+ 2,66
m. » »	+ 3,85
p. » »	+ 4,47

(¹) GUYE et CHAVANNE, *Comptes rendus, loc. cit.*

(²) GUYE et CHAVANNE, Communication inédite.

(³) GOLDSCHMIDT et FREUND, *Zeitschr. f. Phys. Chem.*, t. XIV, p. 394; 1894.

Éthers-oxydes amyliques (*voir* plus haut).	$[\alpha]_D$.
Oxyde de phénylamyle	+ 4,01
» *o.* crésylamyle.................	+ 3,86
» *m.* »	+ 3,93
» *p.* »	+ 4,26

Dans chacune de ces séries, le dérivé avec un groupe CH^3 en para est plus actif que le corps non substitué; il semble qu'il y ait là un caractère général dont l'interprétation reste à trouver.

CONCLUSIONS.

En résumé, j'ai successivement abordé, dans ce travail, l'étude des hydrocarbures amyliques actifs, des dérivés de l'acide amylacétique et des éthers oxydes-amyliques à radicaux aromatiques, ce qui m'a permis d'isoler ainsi seize composés amyliques actifs, dont la plupart n'avaient pas encore été décrits.

Les principales propriétés de ces éthers ont été déterminées : densités à deux températures, réfractions moléculaires et pouvoirs rotatoires, souvent à deux températures.

En ce qui concerne les variations du pouvoir rotatoire avec la température, elles sont, il est vrai, peu considérables; elles ne sont cependant jamais négligeables et dépassent, dans tous les cas, les erreurs d'expérience. Pour les composés qui ont été l'objet de semblables mesures, on a toujours constaté que le pouvoir rotatoire diminue par une élévation de température.

Au point de vue théorique, ces recherches ont démontré :

1° Que l'existence d'un maximum de pouvoir rotatoire dans une série homologue de corps actifs ne tient pas exclusivement à une fonction oxygénée, puisqu'on l'observe dans la série des carbures amyliques.

2° Que ce maximum ne se rencontre pas nécessairement dans toute série homologue de corps actifs; qu'il disparaît lorsque le premier terme de la série correspond déjà à la branche descendante des valeurs du produit d'asymétrie; les éthers de l'acide amylacétique nous en fournissent un premier exemple, confirmé par celui des éthers-oxydes de phénylamyle et de benzylamyle.

3° Que les éthers-oxydes amyliques à radicaux aromatiques ont des pouvoirs rotatoires beaucoup plus considérables, à masses égales, que les corps de la même famille à radicaux alcooliques.

4° Que parmi les dérivés amyliques des composés benzéniques, méthylés dans les positions ortho, méta, para, il semble que le corps de la série para soit toujours plus actif que ses deux isomères.

Les recherches consignées dans ce Mémoire ont été effectuées, pour la plus grande partie, au laboratoire de Chimie de l'Université de Genève, dans l'année 1893-94, et achevées à Paris, au laboratoire de Chimie organique de la Sorbonne, dans l'hiver 1894-95.

Qu'il me soit permis d'exprimer ici ma sincère reconnaissance à M. C. Friedel et à M. Ph.-A. Guye, dont les bienveillants et précieux conseils ne m'ont jamais fait défaut au cours de ce travail.

SUR LA THERMOCHIMIE DES ACIDES ORGANIQUES;

Par M. BERTHELOT.

§ 1. Notions générales.

1. Les acides sont caractérisés par la propriété de s'unir immédiatement aux bases pour former des sels, composés susceptibles de double décomposition immédiate entre eux, de substitution immédiate des métaux les uns par les autres et par l'hydrogène, de substitution immédiate des bases et des acides les uns par les autres, ainsi que par l'eau (ou réciproquement), enfin d'électrolyse. Ils partagent un certain nombre de ces propriétés avec les alcools, et surtout avec les phénols, qui sont assimilables, sur bien des points, aux acides.

L'étude thermique de la formation saline a été faite dans un autre Mémoire, où j'ai montré quels caractères distinguent, à cet égard, les sels proprement dits, les phénates et les alcoolates : spécialement en ce qui touche leur stabilité en présence de l'eau et la grandeur relative de leurs chaleurs de formation (ce Recueil, t. V, p. 145). Dans le présent Mémoire, je m'attacherai surtout à la formation des acides organiques eux-mêmes, par les carbures d'hydrogène, les alcools et les aldéhydes, c'est-à-dire à l'étude de leur synthèse.

Elle engendre les acides en général par la substitution du groupement formique, CH^2O^2, à une molécule d'hydrogène, H^2; c'est-à-dire, dans le langage atomique, par la substitution du radical carboxyle, CO.OH, à un atome d'hydrogène, H.

2. Les règles qui président à cette synthèse nous permettent de distinguer les acides organiques oxygénés pro-

prement dits, formés en vertu de la substitution précédente, c'est-à-dire dérivés tous en définitive d'un même type fondamental, celui de l'acide formique; types qui comprennent une multitude immense de composés.

On rapporte à d'autres formules et règles de synthèse certaines combinaisons exceptionnelles, jouant également le rôle acide, c'est-à-dire douées également de l'aptitude à former des sels véritables et qu'il convient d'énumérer ici.

Les unes sont exemptes d'oxygène, comme les hydracides; telles :

L'acide cyanhydrique et surtout les cyanures doubles, acides ferrocyanhydrique, ferricyanhydrique, etc.;

Les dérivés sulfurés, qui forment pour la plupart des sels assimilables aux sulfures;

Certains carbures d'hydrogène, tels que l'acétylène, qui engendrent des dérivés métalliques de l'ordre des sulfures.

Parmi ces combinaisons spéciales à caractère acide, on compte également des corps oxygénés : tels que certains amides; divers composés nitrés, par exemple le nitrométhane, les phénols nitrés et, plus généralement, les phénols formés par substitution d'un radical électronégatif à l'hydrogène; certains dérivés acides des acétones, engendrés par une substitution analogue du radical acétyle ou similaire, soit l'acétylacétone, etc.

L'aptitude acide de ces divers composés n'est pas douteuse, et ses degrés divers se traduisent dans la chaleur de formation de leurs dérivés salins : elle se rattache donc à leur constitution thermochimique et j'ai eu occasion de la discuter, à ce point de vue, spécialement en ce qui touche les cyanures doubles [1] et les composés nitrés. Mais je dois dire qu'il n'existe encore aucun principe général qui permette de prévoir *a priori* l'existence et l'intensité du caractère acide de ces diverses combinaisons, d'après la seule connaissance de la synthèse et de la formule des

[1] Ce Recueil, 5e série, t. V, p. 462 à 470.

corps; il faut y joindre celle de leur chaleur propre de formation, qui est caractéristique à cet égard.

Ces principes, déduits des seules formules du corps, existent, au contraire, pour les acides organiques proprement dits, dérivés du type formique (ou carboxyle) : je vais les exposer, ainsi que l'ensemble des notions thermiques qui s'y rattachent.

Dans le § 2, j'exposerai les phénomènes thermiques qui accompagnent la formation des acides, par substitution de l'oxygène à l'hydrogène au sein des carbures d'hydrogène;

Le § 3 sera consacré à la formation des acides, par addition d'oxygène aux carbures d'hydrogène incomplets;

Le § 4, à la formation des acides par addition d'acide carbonique;

Le § 5, à la formation des acides, au moyen des alcools, par oxydation, ou autrement;

Le § 6, à la formation des acides au moyen des aldéhydes.

Dans le § 7, on traitera de la formation des acides, au moyen des autres acides, par fixation d'oxygène, d'hydrogène, ou des éléments de l'eau.

Puis on examinera les relations thermiques générales qui existent entre les divers acides :

Relations d'homologie et d'isologie (§ 8);

Relations d'isomérie (§ 9).

Ensuite viendront les dérivés des acides, tels que :

Les anhydrides (§ 10);

Les chlorures acides, déjà envisagés à l'occasion des aldéhydes (ce Recueil, t. VI, p. 82) seront rappelés pour mémoire; de même les sels, déjà étudiés séparément (t. V, p. 145), et les éthers, examinés à l'occasion des alcools (t. VI, p. 38). Les amides et nitriles seront l'objet d'un autre travail, consacré à la Thermochimie des composés azotés.

Enfin on affectera le § 11 aux substitutions chlorées, bromées, nitrées, etc.

§ 2. Formation des acides organiques au moyen des carbures d'hydrogène.

I. — Acides monovalents à fonction simple.

1. Les acides organiques peuvent être formés au moyen des carbures d'oxygène par substitution de deux atomes d'oxygène à deux atomes d'hydrogène,

$$C^n H^{2p} + O^2 = C^n H^{2p-2} O^2 + H^2.$$

Dans cette substitution, il y a égalité entre le nombre des atomes substitués, mais non entre les volumes ou molécules, non plus qu'entre les valences : l'oxygène occupant un volume double et possédant une valence double de l'hydrogène qu'il remplace.

Cette substitution peut être envisagée comme dérivant tous les acides organiques d'un seul d'entre eux, l'acide formique, CH^2O^2, engendré lui-même au moyen du plus simple des carbures d'hydrogène, CH^4

$$CH^4 + O^2 = CH^2O^2 + O^2.$$

Tous les carbures susceptibles d'être regardés comme dérivés du formène par substitution produisent ainsi des acides correspondants, qui appartiennent au type de l'acide formique,

$$C^{n-1} H^{2p-4}(CH^4) + O^2 = C^{n-1} H^{2p-4}(CH^2O^2) + H^2.$$

Ce sont là d'ailleurs les seuls carbures doués de cette propriété : l'acétylène, par exemple, la benzine, la naphtaline, etc., que l'on ne saurait construire par substitution forménique, n'engendrent pas d'acides en vertu d'une réaction similaire.

La notation atomique traduit cette relation, suivant ses règles ordinaires, en remplaçant le formène, CH^4, par le radical méthyle, CH^3, et l'acide formique, CH^2O^2, par

le radical ou groupement carboxyle, CO (OH), qui en diffère par l'hydrogène en moins

$$\underset{\text{H}}{\overset{|}{\text{CH}^3}} + \text{O}^2 = \underset{\text{H}}{\overset{|}{\text{CO(OH)}}} + \text{H}^2,$$

$$\begin{matrix}\text{CH}^3 \\ | \\ \text{C}^{n-1}\text{H}^{2p-3}\end{matrix} + \text{O}^2 = \begin{matrix}\text{CO(OH)} \\ | \\ \text{C}^{n-1}\text{H}^{2p-3}\end{matrix} + \text{H}^2.$$

C'est ce que l'on exprime, en disant que tout acide organique proprement dit renferme un groupement formique, ou carboxylé.

Voici les phénomènes thermiques correspondants.

La réaction réelle est la suivante

[1] $$C^nH^{2p} + O^3 = C^nH^{2p-2}O^2 + H^2O,$$

ce qui dégage (1)

$$A + X = C + B,$$
$$X = B + C - A.$$

La réaction théorique étant

[2] $$C^nH^{2p} + O^2 = C^nH^{2p-2}O^2 + H^2,$$

la chaleur dégagée dans ce cas, soit C — A, est égale à la chaleur réelle X, diminuée de la chaleur de formation de l'eau (B). Pour plus de simplicité, nous nous bornerons à donner cette quantité C — A, de laquelle il est facile de déduire la chaleur de la réaction réelle, X, pour les différents états des corps réagissants.

C — A représente dès lors la substitution de l'oxygène à l'hydrogène, à atomes égaux. On peut dire encore, ce qui est la même chose pour la formation des acides, que C—A représente : soit la substitution réelle de l'acide formique, CH^2O^2, au formène, CH^4; soit la substitution symbolique du carboxyle, CO.OH, au méthyle, CH^3.

Donnons les Tableaux des valeurs observées avec les

(1) A, chaleur de formation du carbure par les éléments; C, chaleur de formation de l'acide par les éléments; B, chaleur de formation de l'eau par les éléments; X, chaleur dégagée dans la réaction.



divers carbures d'hydrogène : que ces carbures soient saturés d'une façon absolue (série forménique), ou d'une façon relative (série benzénique et composés cycliques); ou bien que les carbures présentent le caractère de composés incomplets (ce Recueil, t. V, p. 503). Ces divers cas feront l'objet de trois Tableaux différents, pour plus de clarté.

Tableaux des acides monobasiques.

Série forménique : :C—A (1).

	Acide gazeux.	Acide liquide.	Acide solide.
$C\,H^4$ gaz changé en $C\,H^2O^2$ (ac. formique)...	+71,8 (gaz normal)	+ 82,6	+84,1
C^2H^6 » $C^2H^4O^2$ (ac. acétique)....	+83,9 (gaz normal)	+ 93,9	+96,4

		Liq.	Sol.
(1) $C + H^2 + O^2$ gaz, à 100°........	+ 96,7	+101,5	+104,0
» vers 200° (normal)...	+ 90,7	»	»
$C^2 + H^4 + O^2$ gaz, à 120°........	+112,5	+117,2	+119,7
» vers 250° (normal)	+107,2	»	»
$C^3 + H^6 + O^2$ »	+112,5	+122,5	»
$C^4 + H^8 + O^2$ »	»	+128,8	»
» iso »	»	+135,2	»
$C^5 + H^{10} + O^2$ »	»	+134,7	»
» iso »	»	+142,5	»
$C^6 + H^{12} + O^2$ ac. caproïque....	»	+149,6	»
» isobutylacétique.	»	+142,8	»
$C^7 + H^{14} + O^2$ ac. éthylpropylacét.	»	+148,0	»
$C^9 + H^{18} + O^2$ ac. nonylique.....	»	»	+182,3
» heptylacétique...	»	»	+160,2
$C^{10} + H^{20} + O^2$ ac. caprique.....	»	»	+174,7
$C^{11} + H^{22} + O^2$ ac. undécylique..	»	»	+180,4
$C^{12} + H^{24} + O^2$ ac. laurique.....	»	»	+187,8 ou 199,9*
$C^{14} + H^{28} + O^2$ ac. myristique...	»	»	+200,3 ou 224,5*
$C^{16} + H^{32} + O^2$ ac. palmitique...	»	»	+214 ou 241*
$C^{18} + H^{36} + O^2$ ac. stéarique.....	»	»	+227,6 ou 261,6*
$C^{20} + H^{40} + O^2$ ac. arachique....	»	»	+240,2
$C^{22} + H^{44} + O^2$ ac. béhénique....	»	»	+254,3

*Les doubles nombres présentés pour ces quatre acides résultent des chaleurs de combustion mesurées par des expérimentateurs différents.

La plupart des nombres relatifs aux acides à équivalent élevé sont tirés des chaleurs de combustion observées par M. Stohmann et ses élèves.

				Acide gazeux.	Acide liquide.	Acide solide.
C^3H^8 gaz	changé en	$C^3H^6O^2$	(ac. propionique)	+82,0 (?)	+ 92,0	»
C^4H^{10}	»	$C^4H^8O^2$	(ac. butyrique)..	»	+ 93,8	»
»	»	»	iso.............	»	+100,2	»
C^5H^{12}	»	$C^5H^{10}O^2$	(ac. valérique)...	»	+ 92,0 (environ)	»
»	»	»	(ac. iso)........	»	+100 (env.)	»
C^6H^{14} gaz	»	$C^6H^{12}O^2$	(ac. caproïque)..	»	+100 (env.)	»
»	»	»	(isobutylacétique)	»	+ 94 (env.)	»
C^6H^{14} liq.	»	$C^6H^{12}O^2$	(ac. caproïque)..	»	+ 92,0	»
»	»	»	(ac. isobutylac.)..	»	+ 85,2 (1)	»
C^7H^{16} liq.	»	$C^7H^{14}O^2$	(éthylprop. acét.)	»	+ 88,2 (1)	»

On ne prolongera pas plus loin ce Tableau, les valeurs relatives à la chaleur de formation des carbures et des acides à équivalent élevé, offrant de grandes différences, même entre les nombres déduits des chaleurs de combustion mesurées par de bons observateurs. Par exemple, l'acide palmitique (solide) varie entre 214^{Cal} et 241^{Cal}. Or, si l'on adopte pour le carbure $C^{16}H^{34}$ liq. la chaleur de formation : +123,2, on aura avec le premier nombre pour l'acide solide le chiffre : +90,8 ; avec le second : +118 (2); chacun de ces nombres devant être accru de la chaleur de vaporisation du carbure et diminué de la chaleur de solidification de l'acide : $+90,8 + W - S_1$, ou $+118 + W - S_1$.

D'après le Tableau ci-dessus, la chaleur de formation de l'acide est un minimum pour le premier terme de la série, l'acide formique; circonstance qui se présente sou-

(1) Par conséquent, 85,2 + W pour le carbure gazeux, W étant sa chaleur de vaporisation, afin de rendre le nombre comparable aux précédents. — De même + 88,2 + W pour le suivant.

(2) Pour le carbure $C^{20}H^{42}$ sol. changé en $C^{20}H^{40}O^2$ on aurait +107,7; chiffre qui ne s'accorde ni avec l'un ni avec l'autre des précédents.

vent en Chimie organique. Pour les termes suivants, de l'acide acétique à l'acide valérique liquide, la valeur moyenne est voisine de 83^{Cal} dans l'état gazeux de l'acide; de 93^{Cal} dans l'état liquide du même acide, le carbure étant toujours gazeux. Elle s'élève vers 100^{Cal} pour le carbure C^6H^{14} gazeux et l'acide liquide. Le nombre 118 (ou plus exactement $118 + W - S_1$), calculé pour l'acide palmitique, indiquerait la suite de cette progression. La chaleur d'oxydation des carbures irait ainsi croissant avec leur poids moléculaire : mais ce résultat demande vérification, car il ne s'observerait pas si l'on adoptait la valeur $90,8 + W - S_1$.

Observons enfin que les acides isobutyrique et isovalérique fournissent des valeurs plus fortes de 6 à 8^{Cal} que leurs isomères normaux : ce qui accuse l'influence de leur constitution spéciale. Mais tout ceci réclame, je le répète, un nouvel examen plus approfondi.

Série benzénique : cyclique (1).

	Acide liquide.	Acide solide.
C^7H^8 gaz changé en $C^7H^6O^2$	+97,3	+ 99,6
» liq. »	+89,6	+ 91,9

	Liq.	Sol.
(1) $C^7 + H^6 + O^2$ ac. benzoïque	+91,9	+ 94,2
$C^8 + H^8 + O^2$ ac. toluique ortho	»	+101,0
» » méta	»	+101,3
» » para	»	+103,0
» ac. phénylacétique	»	+ 97,3
$C^{10} + H^{12} + O^2$ ac. cuminique	»	+117,1
$C^9 + H^{10} + O^2$ ac. hydrocinnamique	»	+108,2
» ac. mésitylénique	»	+108,5
$C^9 + H^8 + O^2$ ac. cinnamique	»	+ 81,9
» allocinnamique	»	+ 86,7
» atropique	»	+ 83,6
$C^9 + H^6 + O^2$ ac. phénylpropiolique	»	+ 32,0
$C^{10} + H^{10} + O^2$ ac. isophénylcrotonique	»	+ 92,0
$C^{11} + H^8 + O^2$ ac. napthoïque α	»	+ 80,7
» β	»	+ 84,9
$C^{14} + H^{12} + O^2$ ac. diphénylacétique	»	+ 81,7

	Acide liquide.	Acide solide.
C^8H^{10} ortho liq. changé en $C^8H^8O^2$ ortho.	85,8 — S (1)	+ 85,8
» méta liq. » méta..	86,2 — S	+ 86,2
» para liq. » para..	87,9 — S	+ 87,9
$C^{10}H^{14}$ (propyltol.) liq. normal changé en $C^{10}H^{12}O^2$ (ac. cumin.).................	97,2 — S	+ 97,2
C^9H^{12} gaz (propylbz.) changé en $C^9H^{10}O^2$ (ac. hydrocinnamique)................	102,7 — S	+102,7
C^9H^{12} liq. changé en $C^9H^{10}O^2$ (*idem*.)....	94,1 — S	+ 94,1
» mésitylène liq. changé en $C^9H^{10}O^2$ (ac. mésitylénique)....................	97,4 — S	+ 97,4

1° Les chiffres relatifs aux acides toluiques, $C^8H^8O^2$, sont inférieurs de 4 à 6 unités au nombre qui concerne l'acide benzoïque, $C^7H^6O^2$; tandis que l'acide cuminique, $C^{10}H^{12}O^2$, surpasse, au contraire, l'acide benzoïque de $5^{Cal},3$: le carbure composant et le composé étant ramenés au même état physique. Il en est de même des acides hydrocinnamique et mésitylénique.

2° Les trois isomères en C^8 fournissent des chiffres voisins entre eux, la valeur para étant un peu plus forte.

3° Ces valeurs d'ailleurs sont un peu plus faibles que les nombres obtenus pour les carbures de la série grasse renfermant 6 et 7 atomes de carbone, si on les compare à l'état liquide.

4° On aurait une valeur plus voisine pour l'acide benzoïque liquide, et sans doute aussi pour les acides cuminique et mésitylénique liquides : ces derniers rentrent donc, en définitive, dans la même loi thermique que les acides gras.

Acides dérivés de carbures non saturés (2).

	Acide liquide.	Acide solide.
C^3H^6 gaz changé en $C^3H^4O^2$ liq. (ac. acryliq.)...	+110 env.	»
C^4H^8 gaz » $C^4H^6O^2$ liq. (ac. croton.)...	+103,1	»

(1) Calcul relatif à l'acide liquide; S est sa chaleur de solidification.

(2) $C^4 + H^6 + O^2$ ac. crotonique liq.............. +105,7
$C^5 + H^8 + O^2$ ac. angélique sol.............. +112,5
» ac. tiglique sol................ +120,9

(Voir la suite de la note à la page suivante)

		Acide liquide.	Acide solide
C^5H^{10} gaz »	$C^5H^8O^2$ sol. (ac. angéliq.)...	+105,2—S(¹)	+105,2
» liq. »	» » ...	+100,0 — S	+100,0
C^5H^{10} gaz »	» (ac. tigliq.)...	+113,6 — S	+113,6
» liq. »	» » ...	+108,4 — S	+108,4
C^6H^{10} (diallyle) gaz, changé en $C^6H^8O^2$ (ac. sorbique) crist	....	+106,4 — S	+106,4
$C^{10}H^8$ (menthène) gaz, changé en $C^{10}H^{16}O^2$ (ac. camphique) crist	....	+97,0 — S	+ 97,0 env.

Ces valeurs sont voisines entre elles ; la moyenne étant à peu près +105 pour le carbure gazeux changé en acide solide, et +102 pour l'acide liquide. Cette valeur est supérieure à celles que l'on a calculées plus haut pour les acides gras, renfermant le même nombre d'atomes de carbone : soit 92 à 94 pour les acides gras liquides, de C^2 à C^5. La différence de 8^{Cal} ou 10^{Cal} est la même que j'ai déjà signalée pour la formation des alcools des carbures incomplets (ce Recueil, t. VI, p. 13). L'excès d'énergie que ces derniers manifestent dans des réactions similaires, par rapport aux carbures forméniques, commence donc à se dépenser dans les substitutions d'hydroxyle et de carboxyle (²).

(Suite de la note (2) de la page précédente.)

$C^6 + H^8 + O^2$	ac. sorbique sol	+112,9
$C^4 + H^4 + O^2$	ac. tétrolique sol	+ 62,5
$C^{10} + H^{18} + O^2$	ac. campholique.............	+154,8
$C^{10} + H^{16} + O^2$	ac. camphique crist..........	+129,1
»	liq	+131,7
$C^{11} + H^{20} + O^2$	ac. undécylénique sol	+147,4
»	ac. undékolique sol..........	+120,2
$C^{18} + H^{34} + O^2$	ac. élaïdique sol	+206,1
»	oléïque liq...............	+188,0
$C^{18} + H^{32} + O^2$	ac. stéarolique sol	+172,5
$C^{22} + H^{42} + O^2$	ac. brassidique sol...........	+233,5
»	ac. érucique................	+226,4
$C^{22} + H^{40} + O^2$	ac. béhénolique..............	+199,7

(¹) S, chaleur de solidification de l'acide.

(²) *Voir* aussi p. 65.

II. — Acides polyvalents à fonction simple.

La substitution qui engendre les acides peut être répétée deux fois sur tout carbure dérivé de deux molécules au moins de formène : ce qui engendre un acide bibasique, répétant deux fois les propriétés de l'acide formique, c'est-à-dire deux fois carboxylé

$$C^2H^6 + 2O^2 = C^2H^2O^4 + 2H^2$$

ou bien

$$\begin{matrix} CH^3 \\ | \\ CH^3 \end{matrix} + 2O^2 = \begin{matrix} CO(OH) \\ | \\ CO(OH) \end{matrix} + 2H^2.$$

Généralement un carbure dérivé de p molécules de formène

$$C^nH^p + pCH^4 = C^n(CH^3)^p + pH^2,$$

sera susceptible, en principe, d'engendrer un acide p basique, c'est-à-dire p fois carboxylé,

$$C^n(CH^3)^p + pO^2 = C^n(CO.OH)^p + pH^2.$$

Tel est l'acide mellique, hexabasique, qui se rattache à la série benzénique

$$C^6H^6 \qquad C^6(CH^3)^6 \qquad C^6(CO.OH)^6.$$

Toutefois, il convient à cet égard de distinguer les arrangements spéciaux des divers résidus forméniques ; c'est-à-dire la constitution spéciale des carbures, laquelle ne comporte pas toujours l'existence d'un aussi grand nombre de résidus carboxylés. Mais cette discussion nous mènerait trop loin.

Tableau des acides bibasiques.

Série forménique (¹).

				Acide solide.
C^2H^6	gaz changé en	$C^2H^2O^4$	ac. oxalique....	$+174,2$ ou $87,1 \times 2$
C^3H^8	»	$C^3H^4O^4$	ac. malonique...	$+183,2$ ou $91,6 \times 2$

(¹) $C^2 + H^2 + O^4$ ac. oxalique .... $+197,6$
$C^3 + H^4 + O^4$ ac. malonique............... $+213,7$

(Voir la suite de la note à la page suivante.)

		Acide solide.
C^4H^{10} gaz changé en $C^4H^6O^4$ ac. succinique..		+194,3 ou 97,1 × 2
» » » iso.............		+186,7 ou 93,3 × 2

(Suite de la Note de la page précédente).

$C^4 + H^6 + O^4$	ac. succinique.............	+229,8
»	iso..................... (méthylmalonique)	+221,7
$C^4 + H^4 + O^4$	ac. fumarique...............	+196,5
»	maléique..............	+188,4
$C^4 + H^2 + O^4$	ac. acétylènodicarbonique...	+140
$C^5 + H^8 + O^4$	ac. glutarique...............	+231,4
»	ac. diméthylmalonique......	+232,2
»	ac. éthylmalonique..........	+229,6
»	ac. méthylsuccinique........ (pyrotartrique)	+228,1
$C^5 + H^6 + O^4$	ac. itaconique..............	+201
»	mésaconique............	+199,7
»	citraconique............	+195,3
»	triméthylènocarbon. (αα).	+195,3
»	» (ββ).	+194,4
$C^6 + H^{10} + O^4$	ac. adipique...............	+241,9
»	méthyléthylmalonique......	+234,8
»	propyl.....................	+234,4
»	isopropyl	+234,4
»	diméthylsuccinique (sym)..	+236,3
»	» non sym.	+238,8
»	» para	+239,3
»	éthylsuccinique............	+238,3
»	méthylglutarique...........	+239,7
$C^6 + H^8 + O^4$	ac. tétraméthylénodicarbon..	+199,4
»	ac. hydromuconique (αβ)..	+212,7
»	» (βγ)..	+212,4
$C^7 + H^{12} + O^4$	ac. pimélique..............	+245,6
»	diéthylmalonique.......	+241,2
$C^7 + H^{10} + O^4$	ac. téraconique............	+208,7
»	pentaméthylénodicarboxyl.	+229,1
$C^8 + H^{14} + O^4$	ac. subérique..............	+247,9
»	éthylpropylmalonique...	+247,4
$C^9 + H^{16} + O^4$	ac. azélaïque..............	+259,4
»	dipropylmalonique......	+254,6
$C^9 + H^8 + O^4$	ac. uvitinique.............	+195,8
$C^{10} + H^{18} + O^4$	ac. sébacique...............	+270,6
»	heptylmalonique........	+261,3
$C^{19} + H^{36} + O^4$	ac. cétylmalonique.........	+326,0
$C^{10} + H^{16} + O^4$	ac. camphorique droit......	+253,2
»	» gauche....	+249,2
»	» neutre	+241,5
»	» inactif.....	+244,1

	Acide solide.
C^5H^{12} gaz changé en $C^5H^8O^4$ ac. glutarique (1)	+ 189 env. ou 94,5 × 2
» » » isomères........	+ 186 à 190
C^6H^{14} » $C^6H^{10}O^4$ ac. adipique.....	+ 192 ou 96 × 2
» » » isomères........	+ 185 à 190 env.
C^7H^{16} » $C^7H^{12}O^4$ ac. pimélique....	+ 193 env. ou 96 × 2
» » » isomères........	+ 189 env.

Série benzénique (2).

C^8H^{10} ortho changé en $C^8H^6O^4$ ortho......	+ 174,6	moy. 88 × 2
» méta (3) » » méta.......	+ 177,5	
» para » » para.......	+ 175,4	
C^8H^{16} hexahydroxylène, changé en $C^8H^{12}O^4$.....	+ 186 env. ou 93 × 2	

Séries non saturées.

C^4H^8 gaz en $C^4H^4O^4$ ac. fumarique..............	+ 193,9 ou 96,9 × 2
» » » maléique..................	+ 185,8 ou 92,9 × 2
C^5H^{10} » $C^5H^6O^4$ ac. itaconique..............	+ 192,3 ou 96,1 × 2
» » » isomères...................	+ 187 à 191
C^6H^{12} (4) gaz en $C^6H^8O^4$ ac. tétraméthylènodicarbon.	+ 186 ou 93 × 2
» » » hydromuconique.........	+ 200 env. ou 100 × 2

1° Dans la série forménique, il y a progression du premier terme au deuxième et aux suivants. Mais au delà, on

(1) On admet

$C^5 + H^{12} = C^5H^{12}$ gaz....... + 42,5 environ

(2)

$C^8 + H^6 + O^4$ ac. phtalique (o)........	+ 189,8
» » (m).......	+ 192,6
» » (p)........	+ 190,5
$C^8 + H^{12} + O^4$ ac. hexahydropht. cis...	+ 239,8
» » fum..	+ 239,8
$C^8 + H^{10} + O^4$ ac. tétrahydrophtal. Δ_1..	+ 216,6
» » Δ_2..	+ 217,8
$C^8 + H^8 + O^4$ ac. dihydropht. (o).....	+ 187,3
» » $\Delta_{2,5}$.....	+ 185,0
» » $\Delta_{1,4}$ téré.	+ 194,3
» » $\Delta_{1,5}$ téré.	+ 187,7
$C^{10} + H^{10} + O^4$ ac. benzylmalonique....	+ 202,1
$C^{10} + H^8 + O^4$ ac. benzalmalonique....	+ 162,2
$C^{12} + H^8 + O^4$ ac. naphtalique.........	+ 162,6
$C^{16} + H^{12} + O^4$ ac. diphénylsuccin. α...	+ 180,6
» » β...	+ 180,1

(3) C^8H^{10} méta, gaz................ + 185,8

trouve une valeur à peu près constante; laquelle est voisine de 192, pour les termes normaux, et pour les isomères inférieure d'une quantité qui peut s'élever à 7 unités.

2° Le nombre 192, ou 96×2, est voisin du double du chiffre observé pour la formation des acides monobasiques.

La série du xylène fournit seule une valeur plus faible; on y observe, à cet égard, une anomalie, de même que dans les autres métamorphoses (ce Recueil, t. V, p. 534, pour les carbures; t. VI, p. 18, pour les phénols).

3° Si l'on rapportait le carbure et l'acide à un même état, l'état solide par exemple, l'oxygène et l'hydrogène restant gazeux, il faudrait retrancher des nombres donnés plus haut deux valeurs : savoir les chaleurs de vaporisation W de solidification S du carbure; on devrait, au contraire, y ajouter la chaleur de solidification S_1 de l'acide. On aurait ainsi la correction $+S_1-(W+S)$. Elle diminuerait les valeurs numériques de 7 à 8 unités environ.

Mais, même en opérant ainsi, il n'y aurait pas encore parallélisme exact entre tous les états physiques. En effet, le volume de l'oxygène fixé, nO^2, demeure toujours double du volume de l'hydrogène éliminé, nH^2. Il faudrait donc pouvoir évaluer la chaleur propre de solidification de ces deux éléments. Quoi qu'il en soit, et tout compensé, les valeurs précédentes demeureraient à peu près égales, ou bien proportionnelles (suivant les cas).

Les inégalités thermiques attribuables aux différences de constitution sont d'ailleurs indépendantes de l'état physique de l'hydrogène, de l'oxygène, et même de l'état physique du carbure générateur; en effet, elles ne sont influencées que par l'état physique du composé, c'est-à-dire de l'acide.

TABLEAU DES ACIDES POLYBASIQUES D'ORDRE ÉLEVÉ.

Acides tribasiques ($3O^2$ *substitués à* $3H^2$) (¹).

C^6H^{14} gaz, changé en $C^6H^8O^6$, acide carballylique sol.......	+276,9	ou 92,3 × 3
C^6H^{12} gaz, changé en $C^6H^6O^6$, acide aconitique sol.........	+282 env.	ou 94 × 3
C^9H^{12} (mésitylène) gaz, $C^9H^6O^6$, acide trimésique sol.........	+285 env.	ou 95 × 3
C^9H^{12} (mésitylène) liq., $C^9H^6O^6$, acide trimésique sol.........	+277,0	ou 92,3 × 3

Acides tétrabasiques ($4O^2$ *substitués à* $4H^2$).

$C^{10}H^{14}$ gaz changé en $C^{10}H^6O^8$ acide pyromellique..... +364 env., ou 91 × 4

Acides hexabasiques ($6O^2$ *substitués à* $6H^2$).

$C^{12}H^{18}$ liq. changé en $C^{12}H^6O^{12}$ acide mellique......... +581,3 ou 97 × 6

Les relations générales reconnues pour les acides bibasiques demeurent les mêmes pour les acides de valeur supérieure.

III. — Acides alcools et fonctions mixtes.

Au lieu d'exécuter la réation de 2 molécules (4 atomes) d'oxygène, $2O^2$, sur un carbure d'hydrogène, c'est-à-dire la transformation de 2 résidus forméniques (CH^3) en 2 résidus formiques ou carboxylés (CO.OH), on conçoit que

(¹)

$C^6 + H^8 + O^6 = C^6H^8O^6$	ac. tricarballylique..	+326,8
$C^6 + H^6 + O^6 = C^6H^6O^6$	ac. aconitique.......	+294,8
$C^7 + H^6 + O^8 =$	ac. triméthylènocarbonique.	+384,1
$C^9 + H^6 + O^6 = C^9H^6O^6$	acide trimésique...	+288,1
$C^{10} + H^6 + O^8 = C^{10}H^6O^8$	» pyromellique.	+372,6
$C^{12} + H^6 + O^{12} = C^{12}H^6O^{12}$	» mellique.....	+550,4
$C^{12} + H^{12} + O^{12} = C^{12}H^{12}O^{12}$	» hydromelliq..	+621,7

l'on puisse opérer à la fois la réaction d'une molécule d'oxygène et d'une molécule d'eau, $O^2 + H^2O$: on engendrera ainsi un corps doué d'une double fonction, un acide alcool

$$C^2H^6 + O^2 + H^2O = C^2H^2(H^2O)O^2 + 2H^2.$$

En rapportant tout aux résidus forméniques et aux radicaux fictifs, carboxyle et hydroxyle, on écrira

$$\begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ CH^3 \end{array} \qquad \begin{array}{l} CH^2.HO \\ | \\ CO.HO. \end{array}$$

On conçoit de même un acide aldéhyde

$$\begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ CH^3 \end{array} \qquad \begin{array}{l} CO.H \\ | \\ CO.HO. \end{array}$$

Nous obtenons ainsi les acides à fonction mixte.

Nous allons examiner les relations thermiques générales qui président à ces formations, en comparant la formation d'un acide-alcool, par exemple, à la somme des deux réactions similaires, susceptibles d'engendrer l'acide et l'alcool séparément, au moyen du même carbure d'hydrogène.

I. — *Composés monoacides, monoalcools* (1).

				Calcul.
CH^4 gaz	$+ O^3 = CH^2O^3$ liq.	$+ H^2$...	+144,4+A(2)	+125,4
C^2H^6 gaz	$+ O^3 = C^2H^4O^3$ liq.	$+ H^2$...	+137,0	+141,3
C^3H^8 gaz	$+ O^3 = C^3H^6O^3$ liq.	$+ H^2$...	+136,9	+140,1
C^4H^{10} gaz	$+ O^3 = C^4H^8O^3$ liq.	$+ H^2$...	+146,2	+144,3
C^7H^8 gaz	$+ O^3 = C^7H^6O^3$ sol. (o)	$+ H^2$...	+137,5	+145,8 (3)
»	» (m)	+ » ...	+145,5	+145,8 (3)
»	» (p)	+ » ...	+146,6	+145,8 (3)
$C^{14}H^{14}$ crist.	$+ O^3 = C^{14}H^{12}O^3$ crist.	....	+142,1 (4)	+ »

(1) $C^2 + H^4 + O^3 =$ acide glycolique liq............ +160,3
$C^3 + H^6 + O^3 =$ acide lactique liq.............. +167,4 env.
$C^4 + H^8 + O^3 =$ acide oxybutyrique α liq........ +181,2
$C^5 + H^4 + O^3 =$ acide pyromucique sol.......... +115,7
$C^7 + H^6 + O^3 =$ acide oxybenz. sol. (o)......... +132,1
» » (m)......... +138,1
» » (p)......... +141,2
$C^8 + H^8 + O^3 = C^8H^8O^3$ ac. anisique ou méthyl-oxybenz. (p) sol...... +135,2
» phénylglycolique (benzylaloformique) sol..... +139,6
» phénolacétique (oxyphénylacétique) sol....... +127,4
» oxytoluique sol......... +147,0
» orthocréosotique sol..... +151,1
» paracréosotique sol..... +150,3
» métacréosotique sol..... +152,0
» oxyméthylbenz (o) sol.. +142,6
$C^{14} + H^{12} + O^3 =$ acide benzylique crist........... +115,1
$C^{12} + H^{12} + O^3 =$ acide benzallévulique α......... +131,5
» » β......... +134,8
$C^2 + H^2 + O^3 + H^2O$ sol. = acide glyoxylique... +130,8
$C^2 + H^4 + O^4$ » » ... +201,1
$C^6 + H^{10} + O^3 = C^6H^{10}O^3$ ac. éthylacétoacétiq. liq. +157,2

(2) A, chaleur positive ou négative, mise en jeu par la réunion fictive de CO^2 gaz + H^2O liq., formant l'acide CH^2O^3, c'est-à-dire le type des carbonates.

(3) Le calcul est exécuté ici, en supposant l'alcool liquide et l'acide solide, pour tenir compte de l'état actuel de ce dernier corps.

(4) Il faudrait ajouter à ce nombre la chaleur nécessaire pour changer le carbure solide en gaz, si on voulait le rendre tout à fait comparable aux précédents.

D'après ces nombres :

1° La formation d'un acide-alcool dégage de 137^{Cal} à 146^{Cal} ;

2° Le chiffre calculé, en faisant la somme des deux réactions, ne s'écarte pas beaucoup du chiffre trouvé ;

3° Dans la série forménique, la valeur relative à l'acide oxybutyrique l'emporte sur les deux précédentes ;

4° L'acide carbonique, envisagé ici comme chef de file, c'est-à-dire correspondant à la formule de bicarbonates, $CHMO^3$, n'est pas connu à l'état d'hydrate : or cela s'explique par des raisons thermochimiques. En effet, sa chaleur de formation, sous une telle forme, impliquerait une chaleur d'hydratation négative : soit $-7^{Cal},4$, si on la calcule d'après l'analogie de l'acide glycolique ; ou même -19^{Cal}, si on la calcule d'après la somme des chiffres relatifs à l'acide et à l'alcool monovalents. Mais tous ces nombres sont hypothétiques ; le fait seul d'une valeur négative semble probable (¹).

5° La série benzénique fournit des valeurs analogues à la série forménique. Cependant les trois acides oxybenzoïques isomères offrent entre eux des différences de 6^{Cal} et 9^{Cal} ; le composé para répondant à la plus grande chaleur de formation.

2. *Autres acides-alcools polyvalents* (²).

2 fois acide, 1 fois alcool :	
C^3H^8 gaz + O^5 = $C^3H^4O^5$ ac. tartronique sol. + $2H^2$. .... +235,3	Calculé depuis l'acide malonique .... +231,3

(¹) Voir *Essai de Mécanique chimique*, t. II, p. 625.

(²)

$C^3 + H^4 + O^5$ =	acide tartronique sol........	+265,8
$C^3 + H^2 + O^6$ =	acide mésoxalique sol........	+292,7
$C^4 + H^6 + O^6$ =	acide tartrique sol. droit. ...	+309,0
$C^5 + H^8 + O^7$ =	acide trioxyglutarique.......	+358,8
$C^6 + H^8 + O^7$ =	acide citrique..............	+366,9
$C^6 + H^{10} + O^8$ =	acide mucique.............	+426,9
$C^6 + H^{10} + O^8$ =	acide allomucique..........	+416,3
$C^7 + H^6 + O^4$ =	acide résorcylique β sol.	+190,2

(Voir la suite de la note à la page suivante.)

2 fois acide et 2 fois alcool :			
C^4H^{10} gaz $+ O^6 = C^4H^6O^6$ ac. tartriq. sol. $+ 2H^2$	$+274,0$	Calculé depuis l'acide succinique	$+295,8$
3 fois acide, 1 fois alcool :			
C^6H^{14} gaz $+ O^7 = C^6H^8O^7$ ac. citrique sol. $+ 3H^2$	$+317,0$	Calculé depuis l'acide carballylique	$+324,5$

Il y a concordance approchée dans tous les cas, sauf pour l'acide tartrique qui offre un écart d'un quatorzième :

2 fois acide, 3 fois alcool :			
C^5H^{12} gaz $+ O^7 = C^5H^8O^7$ ac. trioxyglutarique sol. $+ 2H^2$	$+316,8$	Calculé depuis l'acide glutarique	$+338,2$
1 fois acide, 2 fois phénol :			
C^7H^8 gaz $+ O^4 = C^7H^6O^4$ ac. résorcylique $\beta + H^2$	$+195,6$	Calculé depuis l'orcine et l'acide benzoïq.	$+211,0$
1 fois acide, 3 fois phénol ou alcool :			
C^7H^8 gaz $+ O^5 = C^7H^6O^5$ ac. gallique $+ H^2$	$+239,2$	Calculé d'après l'acide benz. et le pyrogallol, depuis la benzine	$+250,0$

Les quantités de chaleur trouvées sont presque toutes du même ordre de grandeur que les valeurs calculées ; surtout si l'on observe qu'une différence de 7^{Cal} sur les isomères peut faire varier de 20^{Cal} le nombre calculé pour un corps trois fois acide, ou trois fois alcool.

§ 3. Formation des acides organiques par addition d'oxygène au moyen des carbures d'hydrogène.

Les carbures incomplets peuvent fixer de l'oxygène, au même titre qu'ils auraient pu fixer de l'hydrogène ; ils for-

---

(Suite de la note de la page précédente.)

$C^7 + H^6 + O^5 =$ acide gallique (trioxybenzoïque).	$+233,0$
$C^7 + H^6 + O^5 =$ acide pyrogallolcarbonique.	$+233,4$
$C^7 + H^{12} + O^6 =$ acide quinique.	$+240,4$
$C^{22} + H^{44} + O^4 =$ acide dioxybenzénique.	$+357,1$
$C^{18} + H^{16} + O^7 =$ acide humique.	$+266,2$

ment ainsi directement des acides. J'ai établi ces deux modes de transformation par des expériences directes.

Aussi l'on a

1° Éthylène... $\begin{cases} C^2H^4(-) + H^2 = C^2H^6 \text{ éthane,} \\ C^2H^4(-) + O^2 = C^2H^4O^2 \text{ acide acétique.} \end{cases}$

La formule atomique est moins claire, parce qu'elle exige une transposition d'hydrogène :

$$\begin{matrix} CH^2 \\ \| \\ CH^2 \end{matrix} \text{ se changeant en } \begin{matrix} CH^3 \\ | \\ COOH \end{matrix}.$$

2° Acétylène. $\begin{cases} C^2H^2(-)(-) + 2H^2 = C^2H^6 \text{ éthane,} \\ C^2H^2(-)(-) + 2O^2 = C^2H^2O^4 \text{ acide oxalique,} \\ C^2H^2(-)(-) + O^2 + H^2 = C^2H^4O^2 \text{ acide acétique,} \\ C^2H^2(-)(-) + O^2 + H^2O = C^2H^4O^3 \text{ acide glycolique.} \end{cases}$

$$\begin{matrix} CH \\ \| \\ CH \end{matrix} \text{ changé en } \begin{matrix} CH^3 \\ | \\ CH^3 \end{matrix} \quad \begin{matrix} CO.OH \\ | \\ CO.OH \end{matrix} \quad \begin{matrix} COOH \\ | \\ CH^3 \end{matrix} \quad \begin{matrix} CO.OH \\ | \\ CH^2.OH \end{matrix}.$$

La formule atomique exige ici, pour la troisième réaction, la fixation simultanée de l'hydrogène sur l'un des résidus méthyliques: ce qui est singulier dans une oxydation.

On pourrait établir les calculs d'après les deux valeurs relatives : l'une à la soustraction de l'hydrogène au carbure saturé, tel que C^2H^6, l'autre à la substitution de l'oxygène à l'hydrogène dans ce même carbure. Mais il est préférable de présenter les résultats sous une forme plus directe, celle de la combinaison pure et simple.

Voici les phénomènes thermiques correspondants :

1. Carbures incomplets du 1er ordre. — Oxydation.

	Acide à l'état de gaz normal.	Acide liquide.
C^2H^4 gaz + O^2 = $C^2H^4O^2$ acide acétique.	+121,9	+131,9
C^3H^6 gaz + O^2 = $C^3H^6O^2$ acide propionique.	+121,9	+131,9

	Acide à l'état de gaz normal.	Acide liquide.
C^4H^8 (iso) gaz + O^2 = $C^4H^8O^2$ acide butyrique	»	+131,4
C^5H^{10} gaz + O^2 = $C^5H^{10}O^2$ acide valérique normal	»	+127,4
C^5H^{10} gaz + O^2 = $C^5H^{10}O^2$ acide valérique (dérivé de l'alc. de ferment.)	»	+135,2
C^3H^4 gaz + O^2 = $C^3H^4O^2$ acide acrylique liq	»	+152,0 environ.

Voici d'autres valeurs où les états physiques ne sont pas parallèles avec les précédents :

C^8H^8 liq. + O^2 = $C^8H^8O^2$ acide phénylacétique sol.	+113,4
$C^{14}H^{12}$ stilbène sol. + O^2 = $C^{14}H^{12}O^2$ acide diphénylacétique sol.	+129,8
$C^{10}H^{16}$ solide + O^2 = $C^{10}H^{16}O^2$ acide camphique liq.	+104,5
(autre) solide.	+101,9

Pour rétablir le parallélisme, il faudrait ajouter dans le premier membre de l'équation les chaleurs de vaporisation W et les chaleurs de fusion S des carbures ; et faire les changements inverses dans le second membre.

D'après ces Tableaux :

1° Les valeurs relatives à la série forménique donnent, pour l'état gazeux de l'acide, un nombre moyen voisin de $+122^{Cal}$, ou $+61,0 \times 2$. Ce nombre s'approche du double de la chaleur de formation de l'eau ($H^2 + O = H^2O$ gaz : $+58^{Cal},1$). Mais les rapports de condensation ne sont pas les mêmes.

2° Pour l'état liquide de l'acide, la valeur moyenne est $+132^{Cal}$ ou 66×2 : ce nombre est voisin également de 69×2, c'est-à-dire du double de la chaleur de formation de l'eau.

3° Il y a quelque différence entre la formation des isomères de structure ; par exemple $+7,8$ pour les acides valériques.

4° Le changement de l'allylène en acide acrylique donnerait lieu à une valeur notablement plus forte. Mais il s'agit ici d'un carbure incomplet, qui appartient à une autre catégorie que l'éthylène et ses homologues. (*Voir* plus haut, p. 154.)

5° Dans la série benzénique, le styrolène fournit un nombre plus faible. Même si on le rapportait à l'état gazeux du carbure et à l'état liquide de l'acide, il demeurerait voisin de 118^{Cal}, c'est-à-dire notablement moindre que dans la série grasse.

Le stilbène, au contraire, fournirait, par un calcul semblable, une valeur voisine de 138^{Cal}, c'est-à-dire plus forte que dans la série grasse, les états physiques étant rendus comparables.

6° Dans la série camphénique, la même réaction, évaluée pour l'état gazeux du carbure et liquide de l'acide, fournirait un chiffre voisin de 114^{Cal}, c'est-à-dire analogue au styrolène et même plus faible; il est inférieur en tout cas aux chiffres de la série grasse. Cet amoindrissement des valeurs thermiques se retrouve dans la plupart des réactions du camphène (ce Recueil, t. V, p. 545, 547; t. VI, p. 30, 66, 67, 68).

2. Carbures incomplets d'un ordre supérieur. — Oxydation.

Même réaction 2 *fois répétée* (acides bibasiques).

C^2H^2 (—)(—) gaz $+ 2O^2 = C^2H^2O^4$ sol. $+253,4$ ou $126,7 \times 2$
C^3H^4 (—)(—) gaz $+ 2O^2 = C^3H^4O^4$ sol. $+260,7$ ou $130,3 \times 2$
$C^{10}H^{16}$(—)(—) gaz (citrène) $+ 2O^2 = C^{10}H^{16}O^4$ sol. $+239,0$ ou $119,5 \times 2$

Même réaction 3 *fois répétée* (acide tribasique).

C^6H^6 (—)(—)(—)(—) dipropargyle gaz $+ 3O^2 = C^6H^6O^6$ ac. aconitique sol. $+375,6$ ou $125,2$

Les valeurs dans la série grasse sont voisines des multiples des valeurs relatives à la réaction simple, quoique un peu plus faibles

Pour la série camphénique, le chiffre est inférieur aux précédents, comme plus haut. Cependant il demeure peu éloigné de la valeur 114, calculée précédemment; surtout si l'on tient compte des différences de structure des carbures isomères.

3. Réactions hydrogénante et oxydante cumulées.

	Acide gaz.	Acide liq.
$C^2H^2(-)(-)$ gaz + H^2 + O^2 = $C^2H^4O^2$ ac. acétique..............................	+165,3	+175,3
$C^3H^4(-)(-)$ gaz + H^2 + O^2 = $C^3H^4O^2$ ac. propionique liq........................	+165,1	+175,1
$C^{10}H^{16}$(camphène) sol. + H^2 + O^2 = $C^{10}H^{18}O^2$ acide campholique solide...............	+127,6	»

1° Les valeurs relatives à la série grasse sont sensiblement égales pour les deux carbures. Elles sont nécessairement la somme des deux réactions hydrogénante et oxydante, successivement accomplies; somme qui surpasse en fait de 95^{Cal} la chaleur de formation de l'eau.

2° On remarquera combien ce phénomène s'écarte de la fixation de l'oxygène sur l'eau, avec production de bioxyde d'hydrogène, car

$$H^2O \text{ liq.} + O = H^2O^2 \text{ liq.}$$

absorbe $-21^{Cal},6$. Ceci accuse une fois de plus la différence entre le prétendu hydroxyle et l'eau oxygénée.

3° La valeur relative à la série camphénique est bien plus faible, conformément à une remarque déjà faite. On va y revenir.

4. Réactions oxydante et hydratante cumulées.

C^2H^2 $(-)(-)$ gaz + O + H^2O liq. = $C^2H^4O^2$ liq...............	+106,3
C^3H^4 $(-)(-)$ gaz + O + H^2O liq. = $C^3H^6O^2$ liq...............	+106,1
$C^{10}H^{16}$ camph. sol. + O + H^2O liq. = $C^{10}H^{18}O^2$ ac. campholiq. sol.	+ 58,6

1° Les réactions de l'acétylène et de l'allylène sont réelles et faciles à exécuter avec l'acide chromique pur. Leur valeur thermique l'emporte sur la somme des deux réactions qui changent l'éthylène :

L'une en aldéhyde + 71,5,

L'autre en alcool + 15,3 ; soit en tout + 86,8.

Cette circonstance montre l'intervention du changement de fonction, engendrant un acide. Un tel changement n'est pas en réalité la somme de la formation d'un carbonyle, et d'un hydroxyle, comme la notation atomique

$$\begin{array}{l} H \\ | \\ CO.OH \end{array}$$

tendrait à le faire croire.

2° La formation de l'acide campholique répond à une valeur bien plus faible, même en y ajoutant la chaleur de vaporisation du camphène (+ 10^{Cal} environ). C'est qu'il y a ici un double travail, le camphène étant en réalité un carbure cyclique, qui demeure incomplet du premier ordre $C^{10}H^{16}(-)$; au lieu de l'être du troisième, comme son isomère de la série normale. Dès lors, la formation de l'acide campholique répondrait à la fois à une addition simple et à la rupture de l'une des liaisons cycliques, rupture accomplie avec une certaine absorption de chaleur.

5. Réactions oxydante, hydratante et alcoolique cumulées.

$C^2H^2(-)(-) + O + H^2O$ liq. $+ O = C^2H^4O^3$ ac. glycol. $+149,4$
$C^3H^4(-)(-) + O + H^2O + O = C^3H^6O^3$ ac. lactique $+151,0$

Cette transformation répond à une réaction réelle, le perchlorure d'acétylène étant changé en acide glycolique par l'action de la potasse.

Les valeurs sont à peu près les mêmes pour les deux carbures. Si l'eau de l'acide glycolique était éliminée, la réaction apparente se réduirait à

$C^2H^2(-)(-) + 2O = C^2H^2O^2$ anhydride glycolique. $+ 148^{Cal},3$

Or, cette réaction est précisément celle qui change le camphène en anhydride, ou olide oxycampholénique, isomère de l'acide camphique :

$C^{10}H^{16}$ sol. + $2O$ = $C^{10}H^{16}O^2$ anhydride oxycampholénique......... +113,7 ou 116,6 (selon les isomères).

Nous observons toujours le même écart thermique pour la série camphénique, comparée à la série grasse.

Rappelons que l'addition de $2O$, à un carbure incomplet du deuxième ordre donne également naissance à un aldéhyde diatomique isomère. Mais la chaleur dégagée dans ce cas a été trouvée inférieure seulement de 5^{Cal} pour le glyoxal, comparé à l'anhydride glycolique (ce Recueil, t. VI, p. 79).

§ 4. Formation des acides par addition des éléments de l'acide carbonique, ou de l'oxyde de carbone et de l'eau, avec les carbures d'hydrogène.

Les acides qui renferment deux atomes d'oxygène peuvent les perdre à l'état d'acide carbonique, sous l'influence des hydrates alcalins, en engendrant des carbures d'hydrogène

$$C^{n+1}H^{2p}O^2 + NaOH = CO^3NaH + C^nH^{2p}.$$

Réciproquement, le carbure C^nH^{2p} peut fixer les éléments de l'acide carbonique par diverses voies. Par exemple, on le change en éther chlorhydrique, $C^nH^{2p-1}Cl$, puis en éther cyanhydrique, $C^nH^{2p-1}(CAz)$; et ce dernier, décomposé par les agents d'hydratation, devient un acide $C^{n+1}H^{2p}O^2$

$$C^nH^{2p-1}(CAz) + 2H^2O = C^{n+1}H^{2p}O^2 + AzH^3.$$

Si l'on observe que l'acide cyanhydrique est le nitrile



de l'acide formique

$$CH^2O^2, AzH^3 = CHAz + 2H^2O,$$

on voit aussitôt que le phénomène total équivaut à la substitution de l'hydrogène, H^2, par l'acide formique, CH^2O^2; cet acide équivalant lui-même à l'oxyde de carbone et aux éléments de l'eau, $CO + H^2O$.

De là, divers procédés de synthèse, qui prennent pour point de départ, soit le carbure

$$C^nH^{2p}$$

modifié par substitution

$$C^nH^{2p-2}(CH^2O^2) \quad \text{ou} \quad C^nH^{2p-1}(COOH);$$

soit le carbure incomplet

$$C^nH^{2p-2}(-)$$

additionné d'abord des éléments de l'eau, de façon à former un alcool

$$C^nH^{2p-2}(H^2O);$$

puis on remplace l'eau successivement par HCl, HCAz, CH^2O^2; ce qui rentre dans la méthode précédente.

On peut encore faire agir sur l'alcoolate alcalin l'oxyde de carbone, qui constitue ainsi un acide dérivé de l'acide formique

$$C^nH^{2p-2}(KHO) + CO = C^nH^{2p-2}(CHKO).$$

Nous allons examiner ces réactions génératrices des acides, au point de vue thermique.

I. — Acides monovalents formés par addition d'acide carbonique.

			Acide gazeux.	Acide liquide.	Acide solide.
		Série forménique.			
H^2 gaz	+ CO^2 gaz	= CH^2O^2 gaz normal, acide..........	— 3,6	+ 7,2	+ 9,7
CH^4 gaz	+ CO^2 gaz	= $C^2H^4O^2$ gaz normal, acide.......	— 6,0	+ 4,2	+ 6,5
C^2H^6	—	= $C^3H^6O^2$ gaz, acide..............	— 5,1	+ 4,9	»
C^3H^8	—	= $C^4H^8O^2$........................	»	+ 4,0 }	»
—		(iso)	»	+ 10,4 }	
C^4H^{10} (iso)	—	= $C^5H^{10}O^2$......................	»	+ 5,4 }	»
—		(iso)	»	+ 10,4 }	
C^5H^{12}	—	= $C^6H^{12}O^2$......................	»	+ 13,3 }	»
—		(isobutylacétique).................	»	+ 6,5 }	
C^6H^{14} gaz	—	= $C^7H^{14}O^2$ éthylpropylacétique.....	»	+ 3,8	»
		Série benzénique.			
C^6H^6 gaz	+ CO^2 gaz	= $C^7H^6O^2$ acide benzoïque.........	»	+ 8,9	+ 11,2
C^7H^8 gaz	+ CO^2 gaz	= $C^8H^8O^2$ acide orthotoluique	»	»	+ 12,1
C^8H^{10} gaz	+ CO^2 gaz	= $C^9H^{10}O^2$ acide hydrocinnamique...	»	»	+ 7,1
C^9H^{12} (propyl) gaz	+ CO^2 gaz	= $C^{10}H^{12}O^2$ acide cuminique.........	»	»	+ 17,4
		Carbures non saturés.			
C^3H^6 gaz	+ CO^2	= $C^4H^6O^2$ acide crotonique	»	+ 20,8	»
C^4H^8 (iso) gaz	+ CO^2	= $C^5H^{10}O^2$ acide angélique..........	»	»	+ 15,6
—		— acide tiglique...........	»	»	+ 24,0
C^8H^8 gaz	+ CO^2	= $C^9H^8O^2$ acide cinnamique........	»	»	+ 3,2 + W (1)
$C^{10}H^8$ gaz	+ CO^2	= $C^{11}H^8O^2$ acide napthoïque α.......	»	»	+ 9,2 + W
—		— — β.......	»	»	+ 13,4 + W

(1) W, chaleur de vaporisation du carbure.

D'après ces nombres :

1° Dans l'état gazeux normal, la formation des acides gras de la série forménique, au moyen de l'acide carbonique et d'un carbure d'hydrogène, absorbe environ $-5^{Cal},5$, le nombre étant à peu près le même pour les acides acétique et propionique que pour l'acide formique, calculé depuis l'hydrogène. De là résulte la nécessité de procédés indirects de synthèse.

2° Dans l'état liquide, les nombres qui expriment cette formation sont positifs et oscillent entre 4^{Cal} et 7^{Cal}, lorsque le carbure et l'acide présentent une constitution similaire. L'écart est plus fort pour les acides dont la structure diffère de celle du carbure, et il s'élève à $+10,3$ et à $+13,3$: c'est-à-dire qu'il offre un excès de 6^{Cal} à 7^{Cal} sur le premier cas.

3° La série benzénique fournit un nombre intermédiaire pour l'acide benzoïque liquide. Dans l'état solide, la valeur est presque égale pour les acides benzoïque et orthotoluique; mais les écarts sont compris entre 7^{Cal} et 17^{Cal}, pour les acides supérieurs à structure différente.

En somme, pour les carbures saturés ou relativement saturés, la fixation de CO^2 oscille autour de valeurs thermiques fort voisines.

4° Quant aux carbures non saturés, la valeur thermique de la réaction est notablement plus forte pour le dérivé liquide du propylène. Elle l'est également pour ceux du butylène, même en tenant compte de la chaleur qui serait absorbée par leur fusion.

De même pour le styrolène et la naphtaline, si l'on tient compte à la fois de la chaleur de vaporisation de ces carbures et de la chaleur de fusion des acides correspondant.

II. — Acides polybasiques formés par addition d'acide carbonique.

Acides bibasiques solides.

		Carbure gazeux.
$H^2 + 2CO^2$ gaz	$= C^2H^2O^4$ ac. oxalique...	$+ 9,0$ ou $4,5 \times 2$
$CH^4 + 2CO^2$	$= C^3H^4O^4$ ac. malonique.	$+ 6,2$ ou $3,1 \times 2$
$C^2H^6 + 2CO^2$	$= C^4H^6O^4$ ac. succinique.	$+17,9$ ou $9,0 \times 2$
»	» isomères....	$+ 9,8$ ou $4,9 \times 2$
$C^3H^8 + 2CO^2$	$= C^5H^8O^4$ ac. glutariq..	$+12,3$ ou $6,1 \times 2$
	» isomères....	de $+9,0$ à $13,1$
$C^4H^{10} + 2CO^2$	$= C^6H^{10}O^4$ ac. adipique.	$+18,3$ ou $9,1 \times 2$
»	» isomères ...	de $10,8$ à $16,1$
$C^5H^{12} + 2CO^2$	$= C^7H^{12}O^4$ ac. piméliq.	$+15,0$ ou $7,5 \times 2$
»	» isomère....	$+10,6$
$C^2H^4 + 2CO^2$	$= C^4H^4O^4$ fumarique..	$+22,5$ ou $11,2 \times 2$
»	» maléique ...	$+14,4$ ou $7,2 \times 2$
$C^3H^6 + 2CO^2$	$= C^5H^6O^4$ ac. itaconiq.	$+11,2$ ou $5,6 \times 2$
»	» isomères ...	de $5,2$ à $10,5$
$C^4H^8 + 2CO^2$	$= C^6H^8O^4$ ac. tétraméthylènodicarbonique..	$+ 8,2$ ou $4,1 \times 2$
$C^2H^2 + 2CO^2$	$= C^4H^2O^4$ acétylènodicarbonique..........	$+ 9,5$ ou $4,7 \times 2$

	Carbure liquide.	Carbure gazeux.
C^6H^{12} (hexahydrobenz.) $+ 2CO^2$ $= C^8H^{12}O^4$ (isomères).......	$+ 3,7$ à $4,6$	$W + 4$ env.
C^6H^{10} (tétrahydrobenz.) $+ 2CO^2$ $= C^8H^{10}O^4$ (isomères).......	$+11,2$ à $12,4$	$W + 12$ env.
C^6H^8 (dihydrobenzol.) $+ 2CO^2$ $= C^8H^8O^4$ (isomères)........	$+ 4,9$ à $11,9$	$W + 4,9$ à $11,9$
$C^6H^6 + 2CO^2$ $= C^8H^6O^4$ ac. phtalique......	$+19,7$	$+12,5$ ou $6,2 \times 2$
» isomères..........	$+20,5$ à $22,6$	$+13,2$ et $+15,3$
$C^7H^8 + 2CO^2$ $= C^7H^8O^4$ ac. uvitinique.....	$+20,3$	$+12,6$ ou $6,3 \times 2$
$C^{10}H^8 + 2CO^2$ $= C^{12}H^8O^4$ ac. naphtalique : $-3,2$ carbure solide.......	$+ 1,2$	$W + 1,2$

Acides tribasiques et autres solides.

C^3H^8 gaz $+ 3CO^2$ $= C^6H^8O^6$ ac. tricarballylique...........	$+13,4$	ou	$4,5 \times 3$
C^3H^6 gaz $+ 3CO^2 = C^6H^6O^6$ ac. aconitique..	$+21,3$	ou	$7,1 \times 3$
C^3H^6 gaz $+ 4CO^2$ $= C^7H^6O^8$ ac. triméthylénocarbonique ..	$+26,3$	ou	$6,6 \times 4$
$C^6H^6 + 3CO^2 = C^9H^6O^6$ ac. trimésique	$+16,5$	ou	$5,5 \times 3$
$C^6H^6 + 4CO^2 = C^{10}H^6O^8$ ac. pyromellique.	$+16,7$	ou	$4,2 \times 4$
$C^6H^6 + 6CO^2 = C^{12}H^6O^{12}$ ac. mellique	$+ 4,1$	ou	$+0,7 \times 6$
C^6H^{12} (hexahydrobenzol gazeux) $+ 6CO^2$ $= C^{12}H^{12}O^8$ ac. hexahydromellique	$+9,3+W$	ou	$+\left(1,5+\frac{W}{6}\right) \times 6$

Nous trouvons pour la formation des acides polybasiques des valeurs voisines de celles qui expriment la formation des acides monobasiques, toutes ces formations étant rapportées à une même proportion d'acide carbonique. Les nombres ne sont pas d'ailleurs tout à fait constants, en partie à cause de la diversité de structure des corps isomères, en partie à cause des erreurs inévitables d'expérience.

§ 5. Formation des acides par addition d'acide formique aux carbures d'hydrogène.

Cette addition pure et simple ne peut intervenir que pour les carbures incomplets. Elle équivaut à l'addition de l'acide formique et d'un alcool, avec élimination d'eau, H^2O.

Acides monobasiques.

Acides liquides.

C^2H^4 gaz $+ CH^2O^2$
$= C^3H^6O^2$ ac. propionique......... $+35,6$
Les deux acides gazeux...... $+36,4$
$C^3H^6 + CH^2O^2$
$= C^4H^8O^2$ ac. butyrique............ $+36,7$
iso.......... $+43,1$

	Acides liquides.
$C^4H^8 + CH^2O^2$	
$= C^5H^{10}O^2$ ac. valérique............	+30,6
iso.........	+38,4
$C^5H^{10} + CH^2O^2$	
$= C^6H^{12}O^2$ ac. caproïque...........	+40,8

$C^3H^4 + CH^2O^2$	
$= C^4H^6O^2$ ac. crotonique...........	+56,6

C^8H^8 gaz + CH^2O^2 sol.	
$= C^9H^{10}O^2$ ac. hydrocinnamique sol.	+20,3 + W

Acides bibasiques.

	Acides solides.
$C^2H^2 + 2CH^2O^2$ sol.	
$= C^4H^6O^4$ ac. succinique sol...........	+79,9 ou 40,0 × 2
iso.........................	+71,8 ou 35,9 × 2
$C^3H^4 + 2CH^2O^2$ sol.	
$= C^5H^8O^4$ ac. glutarique sol...........	+76,0 ou 38,0 × 2
isomères...........	+76,8 à +72,9

1° Dans la série forménique et pour les acides monobasiques, la valeur thermique varie de 36^{Cal} à 41^{Cal}; avec des différences notables, suivant la structure des acides.

2° L'état gazeux de tous les corps et l'état liquide des deux acides donnent à peu près le même chiffre.

3° Il semble qu'il y ait une certaine tendance à son accroissement, corrélativement avec celui du poids moléculaire.

4° L'acide crotonique, molécule non saturée, fournit, comme ci-dessus (p. 172), une valeur plus forte.

L'acide hydrocinnamique, au contraire, fournit une valeur plus faible.

5° Les acides bibasiques fournissent des valeurs sensiblement doubles des acides monobasiques, avec des variations analogues.

On doit aussi envisager en principe l'addition de l'acide acétique, $C^2H^4O^2$, et même d'un acide quelconque, avec un

carbure d'hydrogène (ou bien avec un alcool et séparation de H^2O). Pour l'acide acétique, il suffira de remplacer dans les calculs par sa chaleur de formation propre, celle de l'acide formique. De là résulte la conséquence suivante. L'intervalle des chaleurs de formation par les éléments entre les acides acétique et formique est de 15^{Cal}, soit double à peu près de la différence homologue générale 7. Si donc nous envisageons des acides isomères, formés l'un au moyen de l'acide formique, l'autre au moyen de l'acide acétique (ou d'un homologue supérieur), la chaleur dégagée dans la formation des derniers par l'équation génératrice :

$$\text{Acide} + \text{carbure} = \text{acide nouveau}$$

ou

$$\text{Acide} + \text{alcool} = \text{acide nouveau} + H^2O,$$

sera plus forte de 7 à 8^{Cal} dans le cas de l'acide formique, que dans le cas de l'acide acétique, ou de ses homologues.

§ 6. Formation des acides au moyen des alcools.

Cette formation a lieu suivant trois modes distincts :

1° Par l'oxydation d'un alcool, renfermant le même nombre d'atomes de carbone.

2° et 3° Par l'addition des éléments de l'oxyde de carbone, ou de l'acide carbonique, à un alcool moins carboné.

I. — Oxydation des alcools renfermant le même nombre d'atomes de carbone.

Commençons par le premier mode. Il répond, pour les acides monovalents, à la formule suivante :

$$[1] \qquad C^nH^{2p+2}O + O^2 = C^nH^{2p}O^2 + H^2O;$$

ce qui équivaut, soit à la substitution de l'oxygène à l'eau, à volumes gazeux égaux

$$C^nH^{2p}(H^2O) + O^2 = C^nH^{2p}(O^2) + H^2O;$$

soit à la substitution de l'acide formique à l'alcool méthy-

lique

$$C^{n-1}H^{2p}(CH^4O) + O^2 = \text{forme } C^{n-1}H^{2p}(CH^2O^2);$$

ou, ce qui revient au même, à la substitution du carboxyle soit au méthyle dans le carbure, soit au résidu $CH^2.HO$ dans l'alcool

$C^{n-1}H^{2p+1}$ — CH^3	$C^{n-1}H^{2p+1}$ — $CH^2.HO$	$C^{n-1}H^{2p+1}$ — $CO.OH$
Carbure.	Alcool.	Acide.

La chaleur X dégagée par la réaction [1], sera

$$X = C - A + B,$$

A, C, B étant les chaleurs de formation respectives de l'alcool, de l'acide et de l'eau.

Si l'on retranche la chaleur de formation de l'eau B, qui est une quantité constante, il reste C — A pour exprimer la chaleur de transformation d'un alcool en acide.

Nous nous bornerons à donner cette valeur dans le Tableau suivant.

1. *Alcools monovalents.*

			Tout gaz.	Tout liquide.	
Série forménique.					
CH^4O liq.	changé en	CH^2O^2......	+37,4	+39,8	
C^2H^6O	»	$C^2H^4O^2$. ...	+47,4	+47,3	
C^3H^8O	»	$C^3H^6O^2$.....	+43,9	+43,9	
$C^4H^{10}O$ (iso)	»	$C^4H^8O^2$ (iso).	»	+43,3	
$C^5H^{12}O$ (ferm.)	»	$C^5H^{10}O^2$....	»	+50,9	
Série benzénique.					
C^7H^8O liq.	»	$C^7H^6O^2$.....	»	+51,1	+53,4(1)
Série camphénique.					
$C^{10}H^{18}O$ sol.	»	$C^{10}H^{16}O^2$ sol.	»	»	+41,2(1)

(1) Acide solide.

Le premier terme fournit la valeur la plus faible; les suivantes varient de 43^{Cal} à 51^{Cal}.

Ces valeurs sont voisines pour la série grasse et la série benzénique, avec tendance à un certain accroissement, corrélatif de celui des poids moléculaires.

Le chiffre même relatif à l'acide camphique, quoique sensiblement plus faible (les états physiques de l'alcool et de l'acide étant d'ailleurs corrélatifs), ne s'écarte pas beaucoup des valeurs relatives aux acides gras.

2. *Alcools bivalents.*

Premier terme d'oxydation.

$C^2H^6O^2$ liq. changé en $C^2H^4O^3$ liq. (acide alcool)...	+48,0
$C^3H^8O^2$ liq. » $C^3H^6O^3$ liq. (acide alcool)...	+39,7
iso »	+47,7
$C^{10}H^{20}O$ terpine sol. changée en $C^{10}H^{18}O^3$ sol(¹)...	+36 env.
$C^7H^8O^2$ saligénine (alc. phénol) sol. changé en $C^7H^6O^3$ ac. salicylique sol.....................	+42,0

Second terme d'oxydation (²).

$C^2H^6O^2$ liq. changé en $C^2H^2O^4$ sol. (ac. bibasique).	+85,3 ou 42,6 × 2
$C^3H^8O^2$ liq. » $C^3H^4O^4$ sol. (ac. bibasique)..	+86,0 ou 43,0 × 2
iso »	+91,0 ou 45,5 × 2
$C^{10}H^{20}O$ crist. » $C^{10}H^{16}O^4$ crist..............	+67,8 ou 33,9 × 2

D'après ce Tableau :

1° Le changement d'un alcool bivalent en acide bibasique, lequel répond à la réaction des acides monovalents deux fois répétée, fournit des chiffres à peu près doubles de celle-ci; sauf pour la formation de l'acide camphorique, au moyen de la terpine. Ce dernier corps d'ailleurs n'est pas en réalité l'alcool bivalent correspondant au camphène, mais un alcool dérivé d'un carbure de constitution différente.

(¹) Acide répondant à l'olide $C^{10}H^{16}O^2$.

(²) Les trois premiers nombres de ce Tableau devraient être diminués de S, chaleur de solidification des alcools générateurs, laquelle doit être voisine de 4^{Cal}.

2° La première oxydation d'un alcool bivalent, c'est-à-dire son changement en acide monobasique (acide-alcool) fournit une quantitéde chaleur répondant à celle des acides monobasiques proprement dits au moyen des alcools monovolents : ce qui s'explique par le parallélisme des réactions.

De même celle d'un alcool phénol en acide phénol.

Il résulte de cette relation que la transformation des acides alcools en acides bibasiques doit, même au point de vue thermique, répondre à la transformation d'un alcool en acide : on y reviendra tout à l'heure sous ce point de vue.

Les alcools de valence plus élevée ournissent quelques valeurs analogues, que voici :

3. *Alcools polyvalents.*

		Tous corps solides.
$C^3H^8O^3$ glycérine crist.	$C^3H^4O^5$ (ac. tartronique)..	+100,2 ou 50,1 × 2
	$C^3H^2O^6$ (ac. mésoxalique?)	+127,1 ou 42,4 × 3
$C^4H^{10}O^4$ érythrite crist.	$C^4H^6O^6$ (ac. tartrique)...	+ 54,5 ou 27,2 × 2
$C^5H^{12}O^5$ arabitol. crist.	$C^5H^6O^7$ (ac. trioxyglutar.?)	+ 85,3 ou 42,6 × 2
$C^6H^{14}O^6$ dulcite crist.	$C^6H^{10}O^8$ (ac. succinique) ..	+107,6 ou 53,8 × 2

La plupart de ces valeurs ne s'écartent pas des limites répondant aux différences de structure ; à l'exception de l'acide tartrique, déjà signalé comme un peu anormal à ce point de vue (p. 163).

II. — Addition des éléments de l'oxyde de carbone aux alcools.

Cette addition équivaut à celle de l'acide formique, avec séparation d'eau. Elle s'effectue directement au moyen des alcoolates alcalins, en donnant lieu simultanément à des isomères d'une autre fonction, les éthylcarbonates ([1]). Par voie indirecte, elle a lieu au moyen des éthers cyanhydriques.

Série forménique. — L'addition de l'oxyde de carbone transforme une fonction alcoolique en une fonction acide.

Voici les valeurs thermiques correspondantes :

([1]) Ce Recueil, 4e série, t. XXX, p. 139.

1. *Acides monovalents.*

		Eau gaz.	Alc. et ac. liq.	Alc. et ac. solide.
$CO + H^2O$	$= CH^2O^2$	$+6,5$	$+6,4$	$+5,1$
» $+ CH^4O$	$= C^2H^4O^2$	$+27,8$	$+29,4$	»
» $+ C^2H^6O$	$= C^3H^6O^2$	$+26,6$	$+26,5$	»
» $+ C^3H^8O$	$= C^4H^8O^2$	»	$+24,1$	»
» »	» iso	»	$+30,5$	»
» $+ C^4H^{10}O$ iso.	$= C^5H^{10}O^2$ iso	»	$+39,9$	»
$CO + C^6H^6O$ (phénol)	$= C^7H^6O^2$	»	$+31,3$	$+31,3$
» $+ C^7H^8O$ (o)	$= C^8H^8O^2$ (o)	»	»	$+18,6$
» » (m)	» (m)	»	»	$+20,1$
» » (p)	» (p)	»	»	$+21,2$
» $+ C^8H^{10}O$ (o)	$= C^9H^{10}O^2$ (hydrocinn.)	»	»	$+18,1$

2. *Acides alcools.*

$CO + C^2H^6O^2$	$= C^3H^6O^3$	»	$+29,0$	
» $+ C^3H^8O^2$	$= C^4H^8O^3$	»	$+27,4$	
» $+ C^7H^8O^2$ (saligénine)	$= C^8H^8O^3$	»	»	$+15,9$
$CO + C^6H^6O^2$ hydroq. (para)	$= C^7H^6O^3$	»	»	$+27,8$
» » résorcine (méta)	»	»	»	$+22,6$
» » pyrocat. (ortho)	»	»	»	$+18,4$

3. *Acides bibasiques.*

			Alcool liquide et acide solide ([1]).		
$2CO + C^2H^6O^2$	$= C^4H^6O^4$ sol.	»	$+65,1$	ou	$32,5 \times 2$
» »	» iso sol.	»	$+57,0$	ou	$28,5 \times 2$
» $C^3H^8O^2$	$= C^5H^8O^4$ ac. glutar. sol.	»	$+51,5$	ou	$25,7 \times 2$

D'après ces nombres :

1° L'addition de l'oxyde de carbone aux éléments de l'eau ou des alcools, c'est-à-dire la synthèse des acides par l'oxyde de carbone, dégage toujours de la chaleur;

2° Ce dégagement est sensiblement le même : soit que l'on envisage tous les corps comme gazeux; soit que l'on envisage l'alcool et l'acide sous des états physiques correspondants;

3° Ce dégagement est minimum pour l'acide type, je veux dire pour l'acide formique;

4° Dans la série des acides gras, les valeurs sont voisines, avec des inégalités attribuables à la structure différente;

5° De même avec les alcools diatomiques;

6° Le phénol ordinaire répond à une valeur thermique analogue. Mais les crésols et xylénols, ainsi que la saligénine, donnent des valeurs beaucoup plus faibles. Elles sont à peu près les mêmes pour les crésols et xylénols;

7° Les phénols bivalents fournissent des valeurs intermédiaires entre le phénol ordinaire et les crésols;

8° La fixation de deux molécules d'oxyde de carbone sur les alcools bivalents, avec formation d'acides bibasiques, répond à des valeurs thermiques à peu près doubles des alcools monovalents.

Rappelons ce qui a été dit plus haut pour la comparaison de l'addition de l'acide formique avec celle des acides homologues (p. 176).

III. — Addition des éléments de l'acide carbonique aux alcools.

Cette addition équivaut, comme dans le cas des carbures d'hydrogène (p. 169), à l'addition d'une fonction acide, c'est-à-dire à la substitution de H^2 par CH^2O^2; ou bien de H par CO.OH, ce qui est la même chose.

De là résultent des acides alcools

$$\left\{\begin{array}{lll} C^nH^{2p+2}O & \text{engendrant} & C^{n+1}H^{2p+2}O^3 \\ C^nH^{2p}(H^2O) & \text{»} & C^nH^{2p-2}(CH^2O^2)(H^2O), \end{array}\right.$$

c'est-à-dire

$$\begin{array}{l}CH^2.HO \\ | \\ C^{n-1}H^{2p-1}\end{array} + CO^2 = \begin{array}{l}CH^2.HO \\ | \\ C^{n-1}H^{2p-2} \\ | \\ CO.OH.\end{array}$$

La réaction, on le sait, s'exécute par diverses voies; spécialement en ajoutant les éléments des aldéhydes à ceux de l'acide formique, par l'intermède d'un dérivé cyanhydrique.

Voici le Tableau des exemples pour lesquels on possède des valeurs thermiques.

Série forménique.

	Alcool et acide liquides.	Alcool et acide solides.
$CO^2 + C\,H^4O = C^2H^4O^3$ ac. glycolique	+4,3	»
$CO^2 + C^2H^6O = C^3H^6O^3$ ac. lactique..	+3,2	»
$CO^2 + C^3H^8O = C^4H^8O^3$ ac. oxybut...	+8,3	»

Série benzénique.

$CO^2 + C^6H^6O = C^7H^6O^3$	»	de +1,0 à +10,1 (selon l'isomérie)
$CO^2 + C^7H^8O$ $= C^8H^8O^3$ ac. créosotiques	»	+1,1 en moy.
$CO^2 + C^6H^6O^2$ $= C^7H^6O^4$ ac. résorcyliq. β	»	+6,5
$CO^2 + C^6H^6O^3$ $= C^7H^6O^5$ ac. gallique et isomères..	»	+5,2 à + 5,4

On voit que la formation des acides par cette voie ne dégagerait que peu de chaleur. Si l'acide carbonique était rapporté à l'état solide, la chaleur deviendrait même nulle, ou faiblement négative.

§ 7. — Formation des acides au moyen des aldéhydes.

Cette formation a lieu suivant trois modes distincts :

1° Par l'addition d'un atome d'oxygène à un aldéhyde,

ce qui fournit un acide renfermant le même nombre d'atomes de carbone

$$C^nH^{2p}O + O = C^nH^{2p}O^2 :$$

l'aldéhyde, composé incomplet, $C^nH^{2p}O(-)$, se change par là en un composé complet, $C^nH^{2p}O^2$.

Dans la notation atomique, on suppose une transposition d'hydrogène qui change le carbonyle en carboxyle

$$\begin{array}{l}CO\\ |\\ C^{n-1}H^{2p}\end{array} + O = \begin{array}{l}CO.OH\\ |\\ C^{n-1}H^{2p-1}.\end{array}$$

En tous cas, la réaction développe une fonction acide.

2° Par l'addition des éléments de l'eau à un aldéhyde

$$C^nH^{2p}O + H^2O = C^nH^{2p+2}O^2,$$

ce qui change une fonction aldéhydique en une fonction acide simple

$$\begin{array}{l}CO\\ |\\ C^{n-1}H^{2p}\end{array} + H^2O = \begin{array}{l}CO.OH\\ |\\ C^{n-1}H^{2p+1}.\end{array}$$

Cette notation suppose le partage des éléments de l'eau entre deux résidus hydrocarbonés différents, c'est-à-dire une double réaction.

3° Par l'addition des éléments de l'acide formique à un aldéhyde

$$C^nH^{2p}O + CH^2O^2 = C^{n+1}H^{2p+2}O^3;$$

ce qui développe à la fois une fonction acide et une fonction alcoolique, en faisant disparaître une fonction aldéhydique. Dans la notation atomique

$$\begin{array}{l}CO\\ |\\ C^{n-1}H^{2p}\end{array} + CH.O.OH = \begin{array}{l}CO-OH\\ |\\ C^{n-1}H^{2p-1}\\ |\\ CH.OH.\end{array}$$

I. — Formation d'un acide par addition de l'oxygène à un aldéhyde.

Voici les données thermiques connues :

Aldéhydes monovalents.	Aldéhyde et acide solide.	Aldéhyde et acide liquides.
$C^2H^4O + O = C^2H^4O^2$	$+ 60,1$	»
{ $C^2H^3ClO + O = C^2H^3ClO^2$ ..	$+ 62,5 - S$ [1]	»
{ Chlorure acide »	$+ 61,2 - S$	»
C^2HCl^3O (chloral) + O = $C^2HCl^3O^2$	$+ 67,7 - S$	»
$C^5H^{10}O + O = C^5H^{10}O^2$	$+ 60,4$	»
C^7H^6O liq. + O = $C^7H^6O^2$ sol.	$+ 66,5$	»
C^9H^8O (ald. cinn.) + O = $C^9H^8O^2$	$+ 70,1 - S$	»
$C^{10}H^{16}O$ camphre solide + O = $C^{10}H^{16}O^2$ ac. camphique.	»	$+ 48,8$
C^4H^6O (aldéhyde croton.) + O = $C^4H^6O^2$	$+ 63,8$	»
$C^5H^4O^2$ ald. pyromuc. liq. + O = $C^5H^4O^3$	$+ 66,0 - S$	»
$C^7H^6O^2$ ald. salicylique + O = $C^7H^8O^3$ sol.	$+ 72,6 - S$	»
$C^2H^2O^2$ glyoxal solide + O = $C^2H^2O^3$ ac. oxyglycolique.	»	$+ 45,6$
$C^2H^2O^2$ glyoxal solide + O^2 = $C^2H^2O^4$ acide oxalique...	»	$+112,4$ ou $+56,2 \times 2$

1° La chaleur d'oxydation des aldéhydes monovalents ne varie pas beaucoup, car elle demeure voisine de 65^{Cal} dans la plupart des cas, avec une tendance à s'accroître avec le nombre d'atomes de carbone;

2° L'aldéhyde campholique fait exception, la valeur thermique étant plus faible; ce qui semble tenir à quelque tendance à une constitution cyclique du carbure générateur (*voir* p. 168);

(1) § Chaleur de solidification de l'acide.

3° Le seul aldéhyde divalent qui ait été étudié fournit des valeurs plus petites que les précédentes;

4° Dans ses deux degrés d'oxydation, la seconde réaction produit un effet à peu près double de la première.

II. — Formation d'un acide par addition des éléments de l'eau à un aldéhyde.

Cette réaction n'est pas rare en Chimie organique; mais il n'existe de données thermiques que pour deux cas :

$C^{10}H^{16}O$ camphre sol. + H^2O sol. = $C^{10}H^{18}O^2$ sol. acide campholiq. : +4,1
$C^2H^2O^2$ glyoxal sol. + H^2O sol. = $C^2H^4O^3$ sol. acide glycolique : +4,2

Le changement de la fonction aldéhydique en fonction acide ne répond, dès lors, qu'à un phénomène thermique assez faible; la transposition des éléments de l'eau entre deux radicaux différents compensant l'effet de la combinaison.

Ajoutons que le cas du glyoxal est particulièrement intéressant, parce que l'anhydride véritable de l'acide glycolique existe comme composé distinct. Or le changement du glyoxal en son isomère dégage $+5^{Cal},0$.

III. — Formation d'un acide par addition d'un aldéhyde avec les éléments de l'acide formique ou d'un autre acide.

Voici les exemples thermiques connus :

CH^2O^2 liq. + C^2H^4O liq. = $C^3H^6O^3$ liq... + 8,8
CH^2O^2 liq. + C^7H^6O liq. = $C^8H^8O^3$ sol... +12,7

Les deux premières valeurs sont concordantes; surtout si l'on remarque que le dernier acide fournit en plus sa chaleur de solidification.

Les acides ainsi formés sont des acides-alcools; mais on peut obtenir aussi des acides par l'union des aldéhydes et des acides à fonction simple, cette addition étant accom-



pagnée par l'élimination des éléments de l'eau. Dans cette condition, la fonction alcoolique ne se développe pas, le produit étant un acide, de même caractère que son générateur :

$$\underbrace{C^2H^4O^2\text{liq.}}_{\text{Acide acétique.}} + C^2H^4O\text{ liq.} = \underbrace{C^4H^6O^2\text{ liq.}}_{\text{Acide crotonique.}} + H^2O\text{liq. dégage}: +0,4$$

$$\underbrace{C^7H^6O^2\text{sol.}}_{\text{Acide benzoïque.}} + C^2H^4O\text{ liq.} = \underbrace{C^9H^8O^2\text{sol.}}_{\text{Acide cinnamique.}} + H^2O\text{liq. absorbe}: -0,4$$

La réaction répond donc à un phénomène thermique très petit.

Si on la compare avec la précédente, on est conduit à cette conséquence que la fixation des éléments de l'eau, H^2O, répondant à la fonction alcoolique, serait accompagnée par un dégagement de 10^{Cal} environ. Or c'est là précisément vers 8^{Cal} que l'on est conduit pour la formation des alcools au moyen des carbures éthyléniques semblablement *liquides* et de l'eau (ce Recueil, t. V, p. 547).

§ 8. — Formation des acides au moyen des autres acides.

On a dit en commençant que presque tous les acides organiques dérivent, en principe, de l'acide formique, par substitution des éléments de cet acide, CH^2O^2 :

Soit au formène, CH^4, ou, ce qui revient au même, du carboxyle, CO.OH, au méthyle, CH^3;

Soit à l'alcool méthylique, CH^4O, ou, ce qui revient au même, de COOH à CH^2OH, ces deux modes de formation étant équivalents.

Ces modes de génération devant être repris bientôt au point de vue de l'homologie, il n'y a pas lieu de s'y étendre ici. Mais on peut envisager aussi la transformation d'un acide en un autre acide par des réactions différentes.

Ainsi elle a lieu :

1° Par perte ou gain d'hydrogène, nH^2 ; ce qui représente le passage d'un composé incomplet à un composé saturé :

Ac. acrylique $C^3H^4O^2(-) + H^2 = C^3H^4(H^2)O^2$ ac. propionique.

```
CH²          CH³
‖            |
CH           CH²
|            |
CO.OH        COOH;
```

2° Par perte ou gain d'oxygène, nO ; ce qui représente le passage d'un acide à fonction simple à un acide alcool

Ac. acétique $C^2H^4O^2 + O = C^2H^2(H^2O)O^2$ ac. glycolique.

```
CH³          CH².OH
|            |
COOH         CO.OH;
```

3° Par perte ou gain des éléments de l'eau, H^2O ; ce qui représente un passage analogue, accompagné d'un changement de structure,

ac. acrylique $C^3H^4O^2(-) + H^2O$
$= C^3H^4(H^2O)O^2$ ac. hydracrylique,

```
                                  CH².OH
CH²          CH².OH               |  /H
‖            |                    C<
CH           CH²          ou         \
|            |                        >O
COOH         CO.OH                   /
                                  CH.OH.
```

Le changement de l'acide phosphorique, PH^3O^4, en acide métaphosphorique, PHO^3, peut être rapproché de cette réaction ; mais avec cette différence essentielle qu'il y a ici perte de 2 basicités, par perte de l'élimination d'une molécule d'eau. Ce phénomène peut être conçu, *a priori*, en Chimie organique ; mais aucun exemple n'a été étudié expérimentalement au point de vue thermique.

La déshydratation est parfois accompagnée par la réu-

nion de deux molécules d'acide en une seule, avec perte d'une seule molécule d'eau.

4° Par perte ou gain des éléments de l'acide carbonique.

$$\text{Acide oxalique} : C^2H^2O^4 = CH^2O^2 + CO^2.$$

$$\begin{matrix} CO.OH \\ | \\ COOH \end{matrix} = \begin{matrix} CO.OH \\ | \\ H \end{matrix} + CO^2$$

5° Par perte ou gain simultané des éléments de l'eau et de l'acide carbonique.

Nous n'entrerons pas dans le détail des réactions plus complexes, lesquelles rentrent au fond dans l'accumulation de plusieurs réactions simples.

I. — Formation d'un acide au moyen d'un autre acide, par perte ou gain d'hydrogène.

Ce phénomène ne change pas la basicité. Voici les données thermiques connues :

1. *Acides monovalents.*

Série forménique.

$C^4H^6O^2$ ac. crotonique liq. $+ H^2 = C^4H^8O^2$
ac. butyrique liq. . . . . $+23,1$; iso $+29,5$
$C^4H^4O^2$ ac. tétrolique liq. $+ H^2 = C^4H^6O^2$
ac. crotonique liq. . . . . $+43,2$
$C^5H^8O^2$ ac. angélique sol. $= C^5H^{10}O^2$ ac.
valérique normal liq. . . . . $+22,2+S$; iso $+30,0+S$
$C^5H^8O^2$ ac. tiglique sol, même réaction. . . . . . . $+13,8$ $\quad +21,6$
$C^6H^8O^2$ ac. sorbique sol. $+ 2H^2 = C^6H^{12}O^2$
ac. caproïque liq. . . . . $+36,7+S$ ou $\left(18,3+\frac{S}{2}\right)2$
$C^{11}H^{20}O^2$ sol. $+ H^2 = C^{11}H^{22}O^2$ sol. . . . . $+33,0$
$C^{11}H^{18}O^2$ sol. $+ H^2 = C^{11}H^{20}O^2$ sol. . . . . $+27,2$
$C^{18}H^{34}O^2$ ac. élaïdiq. sol. $+ H^2 = C^{18}H^{36}O^2$
ac. stéarique sol. . . . . $+21,5$ (?)
$\ldots{}^{32}O^2$ sol. $+ H^2 = C^{18}H^{34}O^2$ sol. . . . . $+33,6$
$C^{22}H^{42}O^2$ ac. brassidiq. sol. $+H^2 = C^{22}H^{44}O^2$
ac. behénique sol. . . . . $+20,8$
$C^{22}H^{42}O^2$ ac. érucique . . . . $+27,9$
$C^{22}H^{40}O^2$ ac. behénoliq. $+ 2H^2 = C^{22}H^{44}O^2$. . . $+54,6$ ou $27,3 \times 2$

Série benzénique.

$C^9H^8O^2$ ac. cinnamique sol. $+ H^2 = C^9H^{10}H^2$
ac. hydroc. sol.......................... $+26,3$
$C^9H^6O^2$ acide phénylpropiolique sol. $+ H^2$
$= C^9H^8O^2$ sol.......................... $+49,9$
$C^{10}H^{10}O^2$ ac. isophénylcrotonique sol. $+ H^2$
$= C^{10}H^{12}O^2$ ac. cuminique................ $+25,1$

Série camphénique.

$C^{10}H^{16}O^2$ ac. camphiq. sol. $+ H^2 = C^{10}H^{18}O^2$
ac. campholique.......................... $+19,9$

D'après ces nombres, l'état physique des deux acides étant supposé le même :

1° La fixation de H^2 par un acide de la série grasse (représentant une molécule incomplète du premier ordre), avec formation d'une molécule acide complète, dégage $+22^{Cal}$ environ; il y a des variations $\pm 6^{Cal}$, selon la structure des acides. L'écart est même plus grand pour l'acide $C^{11}H^{20}O^2$; mais la variation peut être ici regardée comme comprise dans les limites d'erreurs des chaleurs de combustion, pour des corps à molécule si considérable.

2° Dans la série benzénique, on trouve $+26^{Cal}$, valeur voisine. Dans la série camphénique : $+20^{Cal}$.

3° La fixation de H^2, dans la série grasse, sur une molécule incomplète du second ordre, produirait deux fois plus de chaleur ($+43,2$), dans le cas de l'acide tétrolique.

De même l'acide phénylpropiolique : $+49,9$.

On aurait au contraire, pour $2H^2$ fixés, un nombre $+36,7$ ou $18,3 \times 2$, c'est-à-dire voisin du double de la fixation H^2 sur les molécules incomplètes du premier ordre, dans le cas de l'acide sorbique; en supposant cet acide rattaché à la série caproïque.

La discussion de ces inégalités réclamerait des faits plus nombreux et un examen nouveau de la structure spéciale des acides envisagés.

4° Je rappellerai que dans les carbures d'hydrogène la fixation de H^2 sur une molécule incomplète du premier ordre dégage $+41^{Cal}$; c'est-à-dire le double de la valeur relative aux acides correspondants, au moins pour les termes les plus simples.

On trouve encore : $+31^{Cal}$ pour le styrolène C^8H^8; mais le chiffre s'abaisse jusqu'à $+21^{Cal}$ pour le stilbène $C^{14}H^{12}$. Ici la chaleur dégagée diminue avec la condensation du carbone; ce qui ne semble pas avoir lieu pour les acides.

5° De même, la fixation de H^2 sur un carbure représentant une molécule incomplète du deuxième ordre dégage plus de chaleur, que lorsqu'elle a lieu sur un carbure représentant une molécule incomplète du premier ordre; c'est précisément ce que l'on vient de signaler pour les acides. Mais l'écart est seulement de 4 à 5^{Cal} pour l'acétylène et l'allylène, ainsi que pour le tolane; au lieu d'aller du simple au double, comme pour les acides tétrolique et phénylpropiolique. Cependant nous avons observé un écart de ce genre pour le diallyle et le dipropargyle (ce Recueil, t. V, p. 507).

Enfin, entre les alcools allylique et propylique, la différence $+31,4$ est intermédiaire. De même entre le camphol, le menthol, $+26,0$.

Ces nombres, ces rapprochements et ces divergences ouvrent tout un champ d'études nouvelles, que je me borne à signaler; me proposant surtout d'indiquer les problèmes, sans entrer dans des hypothèses prématurées.

2. *Acides polyvalents à fonction simple.*

La transformation a lieu sans changement dans la basicité.

Acides bibasiques solides. — Série normale.

$C^4H^4O^4$ ac. fumariq. + H^2 = $C^4H^6O^4$ ac. succiniq.....	+33,3;	iso +25,2
$C^4H^4O^4$ ac. maléique + H^2....	+41,4;	+33,3
$C^4H^2O^4$ ac. acétylènodicarb. sol. + H^2 = $C^4H^4O^4$ ac. fum.	+56,5	ac. maléiq. +48,4
$C^5H^6O^4$ ac. itaconiq. + H^2 = $C^5H^8O^4$ ac. glutarique...	+30,4	isomères +31,2 à +27,1
$C^5H^6O^4$ isomères............	+37,0	+37,0 à +27,1
$C^6H^8O^4$ ac. triméthylènodicarb. + H^2 = $C^6H^{10}O^4$ ac. adipiq..	+42,5	isomères +42,5 à +35,0
$C^{10}H^8O^4$ ac. benzalmalon. + H^2 = $C^{10}H^{10}O^4$ ac. benzylmalon.	+39,9	

Acides tribasiques. — Série normale.

$C^6H^6O^6$ acide aconitique + H^2 = $C^6H^8O^6$ ac. tricarballyl.. +32,0

1° La fixation de H^2 sur l'acide fumarique (molécule une fois incomplète) dégage plus de chaleur que sur les acides monobasiques correspondants. Avec son isomère, l'acide maléique, le chiffre est même double de celui de l'acide butyrique : on se rapproche ainsi de la perte d'énergie qui a lieu dans l'hydrogénation des carbures d'hydrogène.

L'écart entre les acides fumarique et maléique est analogue à celui qui existe entre les acides butyrique et isobutyrique.

Les relations numériques sont analogues pour les acides isomères $C^5H^6O^4$.

2° La fixation de H^2 sur l'acide $C^4H^2O^4$ (molécule deux fois incomplète) dégage 20^{Cal} de plus que sur l'acide $C^4H^4O^4$; précisément comme il arrive pour les acides monobasiques $C^4H^4O^2$ et $C^4H^6O^2$.

Pour l'acide $C^6H^8O^4$, un écart thermique analogue existe, quoique de moindre valeur. De même pour $C^{10}H^8O^4$ (acide benzalmonique).

3° La fixation de H^2 sur l'acide $C^6H^6O^6$, tribasique, dégage une quantité de chaleur voisine de la chaleur de transformation de l'acide fumarique en acide succinique.

Ces divers phénomènes répondent à des saturations hydrogénées normales.

Séries cycliques. — Acides bibasiques.

$C^8H^6O^4$ ac. phtaliq. (o.) sol. + H^2	
$= C^8H^8O^4$ (o.)	$-2,5$
$C^8H^6O^4$ ac. phtaliq. (m.) sol. + H^2	
$= C^8H^8O^4$ (Δ_{2-5})	$-7,3$
$C^8H^6O^4$ ac. phtaliq. (p.) sol. + H^2	
$= C^8H^8O^4$ Δ_{1-4}	$+3,8$
Δ_{1-5}	$-2,8$
$C^8H^6O^4$ (o.) ac. phtalique + $2H^2$	
$= C^8H^{10}O^4$ (Δ_1)	$+26,8$ ou $+13,4 \times 2$
» (Δ_2)	$+28,0$ ou $+14,0 \times 2$
isomères	$+25,8$ à $+27,3$
$C^8H^6O^4$ ac. phtalique (o.) + $3H^2$	
$= C^8H^{12}O^4$ (*cis*)	$+40,0$ ou $+13,3 \times 3$
» (*fum.*)	$+39,1$ ou $+13,0 \times 3$
isomères	$+49,3$ à $+46,2$; $(+16,4$ à $+15,4) \times 3$
$C^8H^6O^4$ ac. pht. O + $4H^2 = C^8H^{14}O^4$ ac. subériq.:	$+49,0$ ou $+12,2 \times 4$.

Série cyclique. — Acides hexabasiques.

$C^{12}H^6O^{12}$ ac. mellique + $3H^2$	
$= C^{12}H^{12}O^{12}$ ac. hydromellique...	$+71,3$ ou $+23,8 \times 3$

Les séries cycliques dérivées de la benzine donnent lieu à des remarques intéressantes :

1° Les fixations successives de H^2, $2H^2$, $3H^2$, sur un même acide ne produisent pas des dégagements de chaleur proportionnels à l'hydrogène fixé :

La première valeur étant faible et négative (sauf un cas);

La seconde s'élevant à $+27$, en moyenne;

La troisième, de $+12$ à 22, selon les isomères;

Enfin la quatrième, qui ramènerait le composé benzénique à la série forménique : $+9,0$.

Cette progression générale est analogue à celle des hydrures de benzine : —2,1; +25,0; +27,8 et pour la quatrième hydrogénation +11,0 (ce Recueil (t. V, p. 509).

La troisième valeur, pour les acides, est réduite avec certains isomères à +12, et elle ne surpasse pas +22 pour les autres.

L'intervalle total des trois premières hydrogénations (+49 à +39) est analogue à celui qui existe, depuis la benzine (+50,7) et le toluène (+45,8), jusqu'à leurs hydrures respectifs.

2° La moyenne de ces valeurs totales (rapportées à une seule molécule H^2), soit 10^{Cal} à 12^{Cal}, est moindre que celle qui répond à la fixation de H^2 sur les acides bibasiques à générateurs normaux, soit 33^{Cal}. Cependant les valeurs particulières relatives à la deuxième fixation de H^2 sur l'acide phtalique (o), envisagée séparément, soit $+28^{Cal}$ à 30^{Cal}, se rapproche davantage des nombres relatifs aux acides monobasiques. La troisième fixation donne, au contraire, une valeur plus faible (+10 à 12).

3° Il résulte de tels rapprochements cette conséquence importante, que le travail de rupture de l'anneau cyclique, ou dislocation partielle du système, s'effectue en deux temps ou moments principaux, savoir : lors de la fixation de la première molécule d'hydrogène, H^2, avec formation d'un premier hydrure de la benzine, ou de l'acide phtalique : ce travail équivalant à 25^{Cal} ou 30^{Cal}.

4° Un nouveau travail s'accomplit, lors de la fixation d'une quatrième molécule d'hydrogène, qui ramène les hexahydrures benzéniques et les acides correspondants à la série forménique saturée. Ce travail est représenté par des chiffres presque identique pour la benzine (+11,0) et pour l'acide phtalique (+9,0). Il répond à la somme de deux effets de signe contraire, savoir : la fixation de l'hydrogène, qui dégagerait environ $+40^{Cal}$ sur un carbure saturé (ce Recueil, t. V, p. 503), ou à $+33^{Cal}$ pour

les acides bibasiques (ce Volume, p. 191); et la dislocation définitive du système cyclique, qui absorberait -23^{Cal}.

Ces résultats sont analogues à ceux que j'ai signalés pour les carbures d'hydrogène, et ils peuvent être ramenés à une transformation isomérique proprement dite, la transformation de l'hexaméthylène cyclique en hexaméthylène normal, par exemple, absorbant $-32^{Cal},6$ (ce Recueil, t. V, p. 532) : l'excès de la valeur absolue, soit 31,6 au lieu de 23, répond d'ailleurs à l'excès thermique analogue qui distingue l'hydrogénation des carbures de celle des acides (p. 190).

5° La transformation initiale de la benzine en dipropargyle absorberait $-69^{Cal},7$. Celle-ci représente le travail total de la dislocation. Si on le compare avec le travail partiel de la transformation depuis le premier hydrure C^6H^8; on voit que cette portion absorberait -37^{Cal}.

Dans tous les cas, il y a corrélation entre les valeurs thermiques successives des deux réactions, pour les carbures comm e pour les acides.

6° Les acides phtaliques isomères fournissent des valeurs inégales, dont l'écart peut s'élever à 10^{Cal} environ. Mais il faudrait des exemples plus multipliés, pour être autorisé à tirer à cet égard des conclusions certaines.

7° L'acide mellique constitue une exception remarquable. En effet, avec l'acide mellique, $3H^2$ fixés dégagent $+23,8 \times 3$; valeur analogue à celle que l'on a observée pour la fixation de H^2 sur les acides monobasiques. Il en est ainsi, malgré la différence entre la série forménique et les séries cycliques, dérivées de la benzine.

Rappelons que de la benzine à son hexahydrure, l'intervalle thermique est $+50^{Cal},7$; du toluène à son hexahydrure : $+45,8$; entre les acides phtaliques : $+49$ à $+39$; toutes valeurs bien plus faibles que l'intervalle des deux acides melliques.

Parmi les *acides alcools* et les *acides aldéhydes*, aucune

mesure thermique n'a été exécutée sur les acides de constitution analogue, mais différant entre eux par H^2.

Cependant, on pourrait envisager comme telles les valeurs relatives à l'acide glyoxylique

$$C^2H^2O^3 \text{ sol.} + H^2 = C^2H^4O^3 \text{ sol.} : +29,5,$$

en négligeant la combinaison de H^2O avec cet acide, lequel n'est connu, sous sa forme actuelle, que par la formule

$$C^2H^2O^3.H^2O.$$

II. — Formation d'un acide au moyen d'un autre acide par perte ou gain d'oxygène.

Le gain d'un atome d'oxygène transforme un acide normal en acide alcool, de même qu'un carbure d'hydrogène en alcool.

Il équivaut à la substitution d'une molécule d'hydrogène par une molécule d'eau,

$$C^2H^2(H^2)O^2 \quad \text{changé en} \quad C^2H^2(H^2O)O^2;$$

c'est-à-dire à celle de l'hydrogène, H, par l'hydroxyle, HO :

$$\begin{matrix} CH^3 \\ | \\ CO.OH \end{matrix} \quad \text{changé en} \quad \begin{matrix} CH^2.HO \\ | \\ CO.OH \end{matrix}.$$

Donnons les valeurs thermiques qui répondent à ce changement :

Acides monobasiques.

$C^2H^4O^2$ sol. + O	$C^2H^4O^3$ sol.	+ 40,6
$C^3H^6O^2$ liq.	$C^3H^6O^3$ liq.......	+ 44,9
{ $C^4H^8O^2$ liq.	$C^4H^8O^3$ sol.......	+ 52,4
{ » iso. liq.	»	+ 46,0
{ $C^7H^6O^2$ crist.	$C^7H^6O^3$ (o.) sol....	+ 37,9
{ »	» (m.) sol....	+ 43,9
{ »	» (p.) sol....	+ 47,0

$C^7H^6O^2$ ac. benzoïque $+ O^3$.	$C^7H^6O^5$ acide gallique...........	$+138,2$ ou $46,1 \times 3$
$C^8H^8O^2$ ac. tol. (o.) crist. $+ O$	$C^8H^8O^3$ sol.......	$+ 46,0$
» (m.)	»	$+ 47,3$
» (p.)	»	$+ 50,7$
» ac. phénylacétique.	$C^8H^8O^3$ phényloxyacétique........	$+ 37,1$
$C^{14}H^{12}O^2$ ac. diphénylacétique.	$C^{14}H^{12}O^3$ acide diphénylglycolique.	$+ 33,4$

Acides bibasiques.

$C^3H^4O^4$ sol. $+ O = C^3H^4O^5$ ac. tartronique sol.	$+ 52,1$
$C^4H^6O^4$ ac. succin. $+ O^2$ $= C^4H^6O^6$ ac. tartrique..............	$+ 79,2$ ou $39,6 \times 2$
$C^5H^8O^4$ ac. glutarique sol. $+ O^3$ $= C^5H^8O^7$ ac. trioxygl...............	$+147,4$ ou $49,1 \times 3$
$C^6H^{10}O^4$ ac. adipique $+ O^4$ $= C^6H^{10}O^8$ ac. mucique.............	$+185,0$ ou $46,2 \times 4$

1° Dans une même série, ces valeurs croissent avec le nombre d'atomes de carbone des acides : de 37^{Cal} à 52^{Cal}. La valeur moyenne est voisine de 45^{Cal}, soit dans la série forménique, soit dans la série benzénique;

2° Les valeurs thermiques paraissent croître dans cette dernière, du composé ortho au composé para;

3° Rappelons ici que la réaction similaire, qui change un carbure en alcool par addition d'oxygène, dégage dans les séries forménique et benzénique, les deux corps étant pris sous le même état physique : $+36^{Cal}$ à $+38^{Cal}$ (ce Recueil, t. VI, p. 8). C'est à peu près le chiffre minimum observé pour les premiers termes des acides, les valeurs suivantes étant plus fortes.

4° La transformation des acides à fonction simple en acides-alcools paraît donc dégager plus de chaleur, toutes choses égales d'ailleurs, que la transformation d'un car-

bure en alcool : circonstance qui semble attribuable au rôle fonctionnel de l'alcool.

Je rappellerai que l'on observe quelque chose d'analogue, si l'on compare la formation des crésols et des xylénols, composés de la famille phénolique, avec celle des alcools isomères, tels que l'alcool benzylique, les uns et les autres étant dérivés semblablement d'un carbure d'hydrogène (ce Recueil, t. VI, p. 18). Mais les phénols sont plus rapprochés que les alcools de la fonction acide. Tout ceci mérite une étude approfondie.

III. — Formation d'un acide par l'hydratation d'un autre acide.

La formation d'un acide au moyen d'un autre acide par hydratation, sans changement de basicité (ou inversement) correspondrait à la perte (ou au gain) des propriétés alcooliques : une molécule acide complète étant changée en molécule incomplète (ou inversement). Tel serait le changement de l'acide crotonique en acide oxybutyrique :

$C^4H^6O^2$ sol. + H^2O sol. = $C^4H^8O^3$ sol. + 5,1

De même :

$C^6H^6O^6$ ac. aconitiq. + H^2O sol. = $C^6H^8O^7$ ac. citriq. sol. + 1,7

On voit que cette réaction répond à un phénomène thermique peu prononcé et l'on s'explique par là la facilité avec laquelle beaucoup d'acides alcools perdent les éléments de l'eau et se changent en anhydrides d'un caractère spécial, appelés *lactones* ou *olides*. On reviendra plus loin sur cette réaction.

IV. — Formation d'un acide au moyen d'un autre acide par perte ou gain d'acide carbonique.

C'est là une réaction regardée autrefois comme l'un des types des actions pyrogénées. Elle est d'ordinaire accompagnée par la perte d'une basicité correspondant à l'élimination d'une molécule d'acide carbonique, CO^2. On peut regarder d'ailleurs une telle élimination comme résultant de la séparation d'une molécule formique, CH^2O^2, dont l'hydrogène demeure fixé sur le résidu ; ou bien, ce qui revient au même, d'une séparation équivalente d'hydroxyle.

Cette manière de voir rend bien compte de la perte d'une aptitude acide (basicité), produite par la réaction.

Acides bibasiques.

$C^2H^2O^4$ ac. oxalique sol. = CH^2O^2 sol. + CO^2 gaz.	+ 0,7		
$C^3H^4O^4$ ac. malonique sol. = $C^2H^4O^2$ sol. + CO^2 gaz.	+ 0,3		
$C^4H^6O^4$ ac. succinique sol. = $C^3H^6O^2$ liq. + CO^2 gaz.	−13,0 (+S) (¹)		
» isomère »	− 5,1 (+S)		
$C^5H^8O^4$ ac. glutarique sol. = $C^4H^8O^2$ liq. + CO^2....	− 8,3 (+S)	par l'ac. isob. $C^4H^8O^2$....	−1,9 (+S)
» isomères »	− 9,1 (+S) à −5,0 (+S)	»	−2,7 (+S) à +1,4 (+S)
$C^5H^6O^4$ ac. itaconique sol. = $C^4H^6O^2$ liq. + CO^2....	− 1,0 (+S)		
» isomères »	+ 0,3 (+S) à +5,6 (+S)		
$C^6H^{10}O^4$ ac. adipique sol. = $C^5H^{10}O^2$ liq. + CO^2....	−12,9 (+S)	par les ac. isom. $C^5H^{10}O^2$....	−5,1 (+S)
» isomères »	− 5,4 (+S) à −10,8 (+S)	»	+2,4 (+S) à −3,0 (+S)
$C^6H^8O^4$ ac. tétraméth. dicarb. sol. = $C^5H^8O^2$ ac. angélique sol. + CO^2..................................	+ 7,4	par l'acide tiglique sol.	+15,8
$C^7H^{12}O^4$ ac. pimélique sol. = $C^6H^{12}O^2$ ac. caproïque liq.	− 1,7 (+S)		
» isomères »	+ 2,3 (+S)		
$C^8H^{14}O^4$ ac. subérique sol. = $C^7H^{12}O^2$ acide éthylpropylacétique liq. + CO^2..............................	− 4,8		
$C^{10}H^{18}O^4$ ac. sébacique sol. = $C^9H^{18}O^2$ sol. + CO^2.	+ 6,0		
$C^8H^6O^4$ ac. phtalique (o.) sol. = $C^7H^6O^2$ sol. + CO^2.	− 1,3		
» (m.) »	− 4,1		
» (p.) »	− 2,0		

(¹) S, chaleur de solidification de l'acide résultant; cette quantité devrait être ajoutée pour rétablir la correspondance des états physiques.

Autres acides.

$C^6H^8O^6$	ac. tricarballylique sol.	$= C^5H^8O^4$ (glutar.) sol.	$+ CO^2$ ..	— 1,1	isomères — 0,3 à — 4,4
$C^6H^6O^6$	ac. aconitique sol.	$= C^5H^6O^4$ (itac.) sol.	$+ CO^2$ ..	+ 0,5	isomères — 0,8 à — 5,1
$C^7H^6O^8$	ac. triméthylènotétracarb. sol.	$= C^5H^8O^4$ (itac.) sol.	$+ 2\,CO^2$.	+ 5,5	isomères jusqu'à — 1,1
$C^9H^6O^6$	ac. trimésique sol.	$= C^8H^6O^4$ (o.) sol.	$+ CO^2$ ..	— 4,0	isomères jusqu'à — 1,2
$C^{10}H^6O^8$	ac. pyromellique sol.	$= C^8H^6O^4$ (o.)	$+ 2\,CO^2$.	+ 5,6	isomères jusqu'à + 8,4
$C^{12}H^6O^{12}$	ac. mellique sol.	$= C^{10}H^6O^8$ ac. pyrom. sol.	$+ 2\,CO^2$.	+10,4	
$C^2H^2O^6$	ac. mésoxalique (1) sol.	$= C^2H^2O^4$ sol.	$+ CO^2$ ..	— 0,8	

(1) Cet acide a été ajouté ici, quoique ce ne soit pas un acide tribasique ; ce qui ne le rend pas comparable aux autres du Tableau.

1° La conclusion générale qui sort de ce Tableau, c'est que la transformation d'un acide polybasique en un autre acide de basicité moindre, par perte d'acide carbonique, répond à un phénomène thermique très faible. J'excepte quelques cas, où le changement de structure réclamerait une discussion plus approfondie, pour laquelle les données actuelles ne sont pas assez multipliées.

2° Dans la plupart des circonstances où il n'y a pas de changement de structure, il y aurait même une légère absorption de chaleur. Mais cette absorption n'est qu'apparente. En effet, si nous rapportions l'acide carbonique et l'acide organique formé, tous deux à l'état solide, comme il conviendrait pour rendre tous les états comparables, il y aurait en général dégagement de chaleur dans la décomposition.

3° *A fortiori* celle-ci donnera-t-elle lieu à un dégagement de chaleur, lorsqu'elle s'effectue en présence d'un hydrate alcalin, la formation du sel monobasique et du carbonate bibasique développant, par suite de la neutralisation, notablement plus de chaleur que celle du sel initial monobasique. J'ai établi autrefois ce calcul (ce Recueil, 4e série, t. VI, p. 373 ; 1865), qu'il est facile de reproduire, dans tous les cas où la chaleur de formation des sels solides est connue.

4° Ces conclusions méritent d'être remarquées, si on les compare avec la formation des acides au moyen de l'acide carbonique et des carbures d'hydrogène. En effet, la décomposition inverse, rapportée à l'état gazeux de tous les corps, est également exothermique dans le cas des carbures saturés et elle resterait telle en général, si tous les corps réagissants affectaient le même état physique.

5° Les divers isomères donnent lieu à des écarts thermiques sensibles, mais compris entre des limites restreintes. Elles réclameraient une discussion spéciale pour chaque constitution d'acides.

§ 8. Relations d'homologie et d'isologie entre les différents acides.

I. — Homologie. — Acides monovalents.

Les relations d'homologie ne s'appliquent en toute rigueur que pour les acides dérivés les uns des autres par une substitution forménique dans le dernier carbure de la chaîne ; condition dont il n'est pas toujours facile de vérifier la réalisation, à moins d'expériences synthétiques spéciales. Cependant l'observation prouve que les substitutions latérales, c'est-à-dire opérées dans des résidus carburés intermédiaires, ne changent guère la chaleur totale de formation des carbures, des alcools, ou dans la plupart des cas ; ce qui permet d'étendre davantage les comparaisons. M. Stohmann a exécuté un grand nombre de mesures sur des acides isomères, préparés synthétiquement et de constitution certaine : nous allons utiliser ses indications.

Rappelons que la formation d'un homologue peut être exprimée thermiquement, soit au moyen d'une équation entre corps réels

[1] $C^nH^{2p} + CH^4 = C^{n+1}H^{2p+2} + H^2$: dégage C — A — 18,9 ;
A calories | +18,9 | C calories,

soit au moyen d'une substitution symbolique,

[2] $C^nH^{2p-1}(H)$ engendre $C^nH^{2p-1}(CH^3) + H$;

Le calcul de cette dernière est représenté par la différence C — A. Comme cette dernière différence est voisine de 5^{Cal} à 6^{Cal}, on voit que la chaleur mise en jeu dans l'équation réelle [1] serait négative et voisine de -13^{Cal} (*voir* ce Recueil, t. V, p. 527).

Pour les acides, ainsi que nous l'avons fait pour les carbures, nous donnerons à la fois les valeurs de C — A

d'après l'équation [2], valeurs représentant l'accroissement de la chaleur de formation depuis les éléments ; et les valeurs X, calculées d'après l'équation [1], qui représentent la réaction de substitution forménique (ou méthylée) entre corps réels. Nous donnerons ces valeurs pour les différents états de tous les corps : gazeux, liquide, solide, dissous, dans tous les cas où l'on possède les données nécessaires.

Acides monovalents, série forménique.

	C—A : [2].	X [1].
Acide acétique, $C^2H^4O^2$, formé par l'acide formique, CH^2O^2 (gaz normal), état gazeux.	+16,5	− 2,4
Acide acétique, $C^2H^4O^2$, formé par l'acide formique, CH^2O^2, état liquide...........	+15,7	− 3,2
Acide acétique, $C^2H^4O^2$, formé par l'acide formique, CH^2O^2, état solide............	+15,7	− 3,2
Acide acétique, $C^2H^4O^2$, formé par l'acide formique, CH^2O^2, état dissous...........	+16,0	− 2,9
Acide propionique, $C^3H^6O^2$, par l'ac. acétique, $C^2H^4O^2$, état gaz. voisin du point d'ébull..	+ 0,4	−13,6
Acide propionique, $C^3H^6O^2$, par l'acide acétique, $C^2H^4O^2$, état liquide..............	+ 5,3	−13,6
Acide propionique, $C^3H^6O^2$, par l'acide acétique, $C^2H^4O^2$, état solide...............	»	»
Acide propionique, $C^3H^6O^2$, par l'acide acétique, $C^2H^4O^2$, état dissous..............	+ 5,5	−13,4
Acide butyrique, $C^4H^8O^2$, par l'ac. propionique, $C^3H^6O^2$, état liquide..............	+ 6,3	−13,4
Acide butyrique, $C^4H^8O^2$, par l'ac. propionique, $C^3H^6O^2$, état dissous.............	+ 6,1	−13,8
Acide valérique normal, $C^5H^{10}O^2$, par l'acide butyrique, $C^4H^8O^2$, état liquide..........	+ 5,9	−13,0

Ces cinq acides sont les seuls dont la constitution soit tout à fait certaine. D'après les chiffres obtenus :

1° Pour un même état, deux acides seuls peuvent être comparés sous quatre formes différentes, ce sont les acides formique et acétique. Or les différences ne varient, avec

ces états, que d'une façon peu sensible, en oscillant autour d'une valeur moyenne : $+16^{Cal}$ environ avec les divers états ; l'état liquide donnant $+15,7$.

2° Entre l'acide propionique et l'acide acétique, l'état gazeux ne saurait être comparé pour une constitution certaine de l'acide propionique ; il donne d'ailleurs une valeur qui paraît trop faible. L'état liquide et l'état dissous fournissent par C — A des valeurs voisines entre elles, et qui sont le tiers de celles du couple précédent.

3° On observe aussi, pour C — A, des valeurs voisines, $+6^{Cal},3$ à $+5^{Cal},9$ pour les deux couples suivants.

La moyenne générale est $+5^{Cal},8$ pour les trois derniers couples : ce qui donne $+157^{Cal},7$ pour la différence des chaleurs de combustion.

Or ces deux valeurs relatives, l'une aux chaleurs de formation par les éléments, l'autre aux chaleurs de combustion, sont voisines de celles observées pour les carbures saturés et pour les alcools correspondants (ce Recueil, t. V, p. 529).

4° Au contraire, il y a un écart considérable pour le premier terme de la série, l'acide formique. Cet écart est d'autant plus digne d'intérêt qu'il n'existe pas entre le formène et l'éthane ; ni même entre les alcools méthylique et éthylique.

5° Pour les acides à poids moléculaire plus élevé, les comparaisons sont moins sûres ; tant à cause des différences de constitution que des limites d'erreur. Ainsi, entre les acides caproïque, $C^6H^{12}O^2$, et valérique normal, $C^5H^{10}O^2$, dans l'état liquide, les chaleurs de combustion indiqueraient une différence des chaleurs de formation C — A égale à $+14,9$, au lieu de $+5,8$.

Entre l'acide nonylique, $C^9H^{18}O^2$, et l'acide valérique normal, $C^5H^{10}O^2$, on trouverait $+32,7$ ou $+8,2\times4$.

Entre l'acide nonylique, $C^9H^{18}O^2$, et l'acide caprique, $C^{10}H^{20}O^2$, la différence des nombres observés serait

même négative : —7,6, pour redevenir à peu près normale entre le dernier acide et l'acide undécylique : + 5,7.

Pour l'acide laurique, les chaleurs de formation par les éléments, déduites des chaleurs de combustion trouvées par divers bons expérimentateurs, varient de 187,8 à 199,9 : l'écart est de $12^{Cal},1$. Pour l'acide myristique : de 200,3 à 224,5, l'écart étant $24^{Cal},2$. Pour l'acide palmitique : de 214 à 241, l'écart étant 27^{Cal}. Pour l'acide stéarique : de 227 à 261,6, l'écart étant $34^{Cal},6$.

Ces écarts sont attribuables en partie aux erreurs possibles sur des chaleurs de combustion, qui s'élèvent jusqu'à 2700^{Cal} ; mais aussi en partie à la difficulté d'obtenir les acides gras absolument purs.

En tous cas, l'intervalle entre l'acide stéarique, $C^{18}H^{36}O^2$, solide, et l'acide formique, CH^2O^2, solide, serait égal, suivant le nombre observé, à + 123,6, soit $+7,3 \times 17$; ou bien à + 157,6, soit $+9,3 \times 17$.

De l'acide béhénique, $C^{22}H^{44}O^2$, terme le plus élevé pour lequel on possède des mesures, à l'acide formique solide, on a la différence + 150,3 ; soit $+7,1 \times 21$.

Ces nombres, tous supérieurs à + 5,6, semblent indiquer qu'il y a une légère progression dans les chaleurs de formation de la série, depuis l'acide acétique jusqu'aux acides gras.

6° La formule générale $105^{Cal} + 7n$ représente approximativement la chaleur de formation des acides gras homologues, $C^nH^{2n}O^2$, solides, l'acide formique excepté.

Acides monovalents : série benzénique.

	[2].	[1].
Ac. toluique (ortho) $C^8H^8O^2$ — Ac. benzoïque $C^7H^6O^2$, état solide........................	+6,8	—12,1
Ac. mésityléniq. $C^9H^{10}O^2$ — Ac. toluique $C^8H^8O^2$.	+7,5	—11,4
Ac. cuminiq. $C^{10}H^{12}O^2$ — Ac. mésitylén. $C^9H^{10}O^2$.	+8,6	—10,3

Les différences sont à peu près les mêmes que dans la

série grasse. Cependant les constitutions des trois acides comparés ici ne sont pas strictement homologues.

La formule des chaleurs de formation serait ici

$$+94,2+7,6(n-7).$$

II. — Isologie.

Entre l'acide acétique et l'acide benzoïque, comparés dans l'état solide, la différence de chaleur de formation est $-25^{\text{Cal}},5$; elle répond à la substitution du phényle au méthyle (isologie),

$$\begin{matrix} CO.OH \\ | \\ CH^3 \end{matrix} \qquad \begin{matrix} CO.OH \\ | \\ C^6H^5 \end{matrix}$$

Pour une substitution semblable,

Entre l'éthane et le toluène gazeux, l'écart est voisin...	$-28,7$
Entre l'alcool éthylique et l'alcool benzylique liquides..	$-29,1$
Entre les deux aldéhydes liquides....................	$-31,7$
Entre l'acide malonique et l'acide phtalique solides....	$-23,9$
Entre l'acide phénylglycolique sol. et l'ac. lactique liq..	$-28,0\,(-S)$

L'équation réelle des substitutions donne les valeurs suivantes, qui diffèrent des précédentes par l'addition de $+30,2$: soit $+18,9-(-11,3)$, valeurs qui répondent aux chaleurs de formation des deux carbures gazeux :

$$\begin{matrix} CO\,OH \\ | \\ CH^3 \end{matrix}\ \text{sol.} + C^6H^6\ \text{gaz.} = \begin{matrix} CO\,OH \\ | \\ C^6H^5 \end{matrix}\ \text{sol.} + CH^4\ \text{gaz.} : \text{dégage} +4,7$$

$$\begin{matrix} CH^3 \\ | \\ CH^3 \end{matrix}\ \text{gaz.} + C^6H^6\ \text{gaz.} = \begin{matrix} CH^3 \\ | \\ C^6H^5 \end{matrix}\ \text{gaz.} + CH^4\ \text{gaz.} : \qquad +1,5$$

$$\begin{matrix} CH^2HO \\ | \\ CH^3 \end{matrix}\ \text{liq.} + C^6H^6\ \text{gaz.} = \begin{matrix} CH^2HO \\ | \\ C^6H^5 \end{matrix}\ \text{liq.} + CH^4\ \text{gaz.} : \qquad +1,1$$

$$\begin{matrix} CO.H \\ | \\ CH^3 \end{matrix}\ \text{liq.} + C^6H^6\ \text{gaz.} = \begin{matrix} CO.H \\ | \\ C^6H^5 \end{matrix}\ \text{liq.} + CH^4\ \text{gaz.} : \qquad -1,5$$

Ces valeurs sont toutes fort petites et de même ordre de

grandeur ; ce qui répond à l'analogie des deux séries éthylique et méthylphénylique.

III. — Homologie. — Acides bibasiques à fonction simple.

Série forménique : C — A. — *État solide.*

Ac. malonique $C^3H^4O^4$	— Ac. oxalique $C^2H^2O^4$....	+16,1
Ac. succinique $C^4H^6O^4$	— Ac. malonique $C^3H^4O^4$..	+16,1
Ac. glutarique $C^4H^8O^4$	— Ac. succinique..........	+ 1,6
Ac. méthylsuccinique (pyrotartrique) $C^5H^8O^4$	— Ac. succinique $C^4H^6O^4$..	+ 1,7
Idem.	— Ac. malonique $C^3H^4O^4$..	+14,4 ou 7,2 × 2
Ac. méthylmalonique (isosuccinique) $C^4H^6O^4$	— Ac. malonique $C^3H^4O^4$..	+ 8,0
Ac. diméthylmalon. $C^5H^8O^4$	— Ac. malonique $C^3H^4O^4$..	+18,5 ou 9,2 × 2
Ac. éthylmaloniq. $C^5H^8O^4$	Idem.	+15,9 ou 8,0 × 2
Ac. adipique $C^6H^{10}O^4$.	— Ac. succinique $C^4H^6O^4$..	+12,1 ou 6,0 × 2
Ac. diméthylsuccinique sym.	Idem.	+10,0 ou 5,0 × 2
Ac. diméthylsuccinique non sym.	Idem.	+11,0 ou 5,5 × 2
Ac. éthylsuccinique.	Idem.	+ 9,9 ou 5.0 × 2
Ac. méthyléthylmalonique.	— Ac. éthylmalon. $C^5H^8O^4$.	+ 5,2
Ac. propylmalonique.	— Ac. malonique $C^3H^4O^4$..	+20,7 ou 6,9 × 3
Ac. isopropylmalonique.	Idem.	+20,7 ou 6,9 × 3
Ac. pimélique $C^7H^{12}O^4$	— Ac. adipique $C^6H^{10}O^4$...	+ 3,7
Ac. diéthylmalonique.	— Ac. éthylmalon. $C^5H^8O^4$..	+11,6 ou 5,8 × 2
Ac. subérique $C^8H^{14}O^4$	— Ac. pimélique $C^7H^{12}O^4$..	+ 2,3
Ac. éthylpropylmalonique.	— Ac. propylmal. $C^6H^{10}O^4$.	+13,0 ou 6,5 × 2
Ac. azélaïque $C^9H^{16}O^4$	— Ac. subérique $C^8H^{14}O^4$..	+11,5
Ac. dipropylmalonique.	— Ac. propylmal. $C^6H^{10}O^4$.	+20,2 ou 6,7 × 3
Ac. sébacique $C^{10}H^{18}O^4$	— Ac. azélaïque $C^9H^{16}O^4$..	+11,2
Ac. heptylmalonique.	— Ac. malonique $C^3H^4O^4$..	+47,6 ou 6,8 × 7
Ac. cétylmaloniq. $C^{19}H^{36}O^4$	— Ac. malonique $C^3H^4O^4$..	+112,3 ou 7,0 × 16

Série benzénique.

Ac. uvitinique $C^9H^8O^4$	— Ac. phtalique (o) $C^8H^6O^4$.	+ 6,0
Ac. benzylmalon. $C^{10}H^{10}O^4$	— Ac. phtalique (o) $C^8H^6O^4$.	+12,3 ou 6,1 × 2

D'après ce Tableau :

1° Les deux premiers homologues, ou réputés tels, acides oxalique et malonique, donnent lieu à un écart thermique considérable, +16,1; lequel accuse une différence de constitution, qui se traduit d'ailleurs dans leurs réactions chimiques.

2° Entre l'acide glutarique, ou son isomère pyrotartrique réputé acide méthylsuccinique, et l'acide succinique, l'anomalie est plus marquée, se traduisant par des valeurs presque nulles, et même négatives. Cependant, si l'on prend la différence par rapport à l'acide malonique, la différence devient $+7,2\times 2$, c'est-à-dire à peu près normale.

3° Les autres acides réputés homologues, obtenus par l'oxydation des corps gras, offrent des différences variant de +11,5 à +2,3; la valeur moyenne étant $+7^{Cal}$ environ.

4° Comparons les acides formés par synthèse et à structure bien connue. Ici les dérivés maloniques offrent des écarts de 5^{Cal} à 8^{Cal}, pour la différence homologue CH^2 (substitution méthylique) : en moyenne 7^{Cal} environ.

5° L'écart est double pour une substitution éthylique, triple pour une substitution propylique, etc.

6° Ces valeurs moyennes s'appliquent également aux dérivés succiniques.

En somme, les différences de structure de cette famille d'acides n'influent que faiblement sur les valeurs de substitution.

7° Les deux exemples homologues, connus dans la série benzénique, fournissent une valeur voisine +6,0; sauf réserves de structure spéciale.

8° L'acide malonique et l'acide phtalique (ortho), tous deux solides, diffèrent par une substitution de benzène

au formène, ou de phényle au méthyle (isologie)

$$\begin{array}{l} COOH \\ | \\ CH^2 \end{array} + C^6H^6 \text{ gaz.} = \begin{array}{l} COOH \\ | \\ C^6H^4 \end{array} + CH^4 \text{gaz, dégage} : +6,3.$$
$$\begin{array}{l} | \\ COOH \end{array} \qquad\qquad \begin{array}{l} | \\ COOH \end{array}$$

La différence de chaleur de formation des deux acides est $-23^{Cal},9$; la chaleur mise en jeu dans l'équation de substitution : $+6,3$. Ces valeurs sont voisines de celles qui ont été données plus haut pour les acides monobasiques.

Si l'on rapportait la formation de l'acide phtalique à l'acide oxalique, on aurait, pour la réaction entre corps réels :

$$C^2H^2O^4 \text{ sol.} + C^6H^6 \text{ gaz.} = C^8H^6O^4 \text{ sol.} + H^2 \text{ gaz} \ldots \quad -3,5,$$

la différence de chaleur de formation par les éléments des deux acides étant $-7,8$.

Il y aurait lieu d'examiner au même point de vue la production des acides benzylmalonique et diphénylsuccinique; mais on s'engagerait ainsi dans des discussions spéciales et incertaines, les faits relatifs à cet ordre de composés étant trop peu nombreux.

IV. — Homologie. — Acides alcools.

L'homologie des acides alcools soulève les mêmes problèmes d'isomérie et de structure que celle des acides à fonction simple, en y ajoutant un certain nombre d'autres questions, qui tiennent à la complexité plus grande de la fonction. Je vais donner le Tableau des faits thermiques observés.

Acide lactique $C^3H^6O^3$ liq. — Acide glycolique $C^2H^2O^3$ sol.		+ 7,1
Acide oxybutyrique α : $C^4H^8O^3$ liq. — Acide lactique $C^3H^6O^3$ liq.		+13,6
Acide oxytoluique (o. o.)	— $C^7H^6O^3$ (o.)..	+ 5,8
» (o. m.)	» (m.).	+13,0
» (o. m.) dissym.	» (m.).	+11,2
» (o. p.)	» (p.)..	+10,8

Acide méthyloxybenz. (para) $C^8H^8O^3$ — $C^7H^6O^3$ (p.).. — 6,0
Acide méthyloxybenz. ou anisique (o.) — $C^7H^6O^3$ (o.).. + 1,4

Ces nombres sont du même ordre de grandeur; mais je ne sais si l'on peut parler d'homologie véritable pour des fonctions dont l'isomérie se multiplie à chaque terme et se complique des isoméries de position, spéciales à la série benzénique. En tous cas, il faudrait des faits plus nombreux pour pouvoir les discuter avec fruit.

Notons seulement les données relatives à la comparaison de l'acide oxybenzoïque (o.) et de l'acide glycolique, ce qui comprend la substitution de CH^4 par C^6H^6 :

Différence des chaleurs de formation.	—28,2
Equation de substitution.............	+ 2,0

Ce sont des valeurs du même ordre que pour les autres acides, et même pour les autres fonctions (p. 206).

§ 9. Isomérie.

Isomérie entre les acides.

Ces relations ont été signalées pour la plupart dans les paragraphes précédents. On va les résumer :

1° Les acides isomères de même basicité et appartenant à des séries de même saturation ont des chaleurs de formation voisines. Cependant il existe des différences sensibles suivant la structure.

2° Ainsi, dans la série grasse monobasique, l'acide isobutyrique surpasse, au point de vue thermique, l'acide butyrique, $C^4H^8O^2$, de $+6^{Cal},4$.

L'acide isovalérique (ordinaire), $C^5H^{10}O^2$, surpasse l'acide valérique normal de + 7,8;

L'acide tiglique, $C^5H^8O^2$, surpasse l'acide angélique de +8,4;

L'acide caproïque, $C^6H^{12}O^2$, surpasse l'acide isobutylacétique de +6,8.

Dans la série camphénique, l'acide camphique liq. surpasse de + 2,6 + S la chaleur de formation de son isomère solide.

3° Dans la série grasse bibasique, parmi les acides dont la structure est bien établie :

L'acide succinique, $C^4H^6O^4$, surpasse l'acide iso (méthylmalonique) de +8,2;

L'acide glutarique, $C^5H^8O^4$, surpasse l'acide méthylsuccinique de + 3,3;

L'acide adipique, $C^6H^{10}O^4$, surpasse l'acide méthylglutarique de + 2,2.

Ces nombres indiqueraient une chaleur de formation plus forte dans les substitutions à chaîne latérale méthylée.

Mais l'acide diméthylmalonique, $C^5H^8O^4$, surpasserait, au contraire, l'acide glutarique de + 0,8; tandis que l'acide diméthylsuccinique symétrique, $C^6H^{10}O^4$, serait inférieur de — 3,1 à l'acide adipique; l'acide diméthylsuccinique dissymétrique, de — 2,1.

L'acide éthylmalonique, $C^5H^8O^4$, est inférieur de — 1,8 à l'acide glutarique, et de — 2,6 à l'acide diméthylmalonique.

L'acide éthylsuccinique, $C^6H^{10}O^4$, est inférieur de — 2,2 à l'acide adipique; mais à peu près identique à l'acide diméthylsuccinique dissymétrique.

Les deux acides propyl et isopropylmalonique ont la même chaleur de formation, etc.

Il est difficile de discuter de plus près des inégalités si petites et si variables, où concourent à la fois les différences de structure chimique; les diversités d'état physique, même sous une forme pareille, telle que la forme solide; enfin les impuretés et les erreurs d'expérience.

4° Au contraire, les acides oléique (liq.) et élaïdique (sol.) fourniraient un écart de + 18^{Cal} au profit du second, lequel se forme en effet par la métamorphose directe du premier. Les formules de constitution de ces deux acides

sont inconnues; on sait seulement qu'ils appartiennent au groupe des acides incomplets.

5° Ce même groupe donne lieu à des isoméries plus nombreuses et imparfaitement expliquées parmi les acides bibasiques :

Tel est l'acide maléique, $C^4H^4O^4$, inférieur de —8,6 à l'acide fumarique : ce qui a donné lieu à bien des discussions.

Tel est l'acide itaconique, $C^5H^8O^4$, qui surpasse de +1,3 l'acide mésaconique, et de +5,7, l'acide citraconique.

Les deux acides hydroméconiques, $C^6H^8O^4$, ont la même chaleur de formation; mais ils surpassent de $+13^{Cal}$ l'acide tétraméthylènodicarbonique, acide isomère de constitution bien différente.

6° Parmi les acides-alcools de la série grasse, le seul exemple à citer est celui de l'acide mucique, $C^6H^{10}O^8$, (bibasique), qui surpasse de + 10,6 l'acide allomucique. L'étude de ces acides fournira sans doute des résultats chimiques et thermiques inattendus.

L'acide anisique, $C^8H^8O^3$, dérivé d'un alcool méthylé $C^8H^{10}O^2$, présente une chaleur de formation par les éléments inférieure de 15^{Cal} environ aux acides créosotiques isomères, dérivés phénoliques. C'est précisément l'écart qui existe entre l'alcool benzylique et les crésols isomères (p. 18) : corrélation qui paraît expliquer cet écart entre les acides.

7° Les isoméries dues au pouvoir rotatoire sont difficiles à apprécier par les chaleurs de combustion. Mais on peut admettre, en principe, que le corps droit et son symétrique gauche ont la même chaleur de formation.

En outre, leur combinaison dégage de la chaleur, en formant un isomère racémique (neutre par compensation); ainsi que je l'ai constaté par des mesures directes, sur les deux acides tartriques et sur les deux inosites. Ainsi :

$C^4H^6O^6$ droit + $C^4H^6O^6$ gauche = Ac. racémique sol. + $4^{Cal},4$

Pour l'acide camphorique, $C^{10}H^{6}O^{4}$, les chaleurs de combustion ont donné les chaleurs de formation par les éléments suivantes :

Acide droit................	+253,2
Acide gauche..............	+249,2
Acide neutre...............	+241,5
Acide inactif...............	+244,1

Mais on ne peut rien conclure de ces nombres, l'acide droit ayant certainement une chaleur de formation égale à celle de l'acide gauche, et l'acide neutre une chaleur de formation supérieure de quelques unités.

8° Les isoméries dans la série aromatique sont les unes dues à la position relative, telles que celles des trois séries *o.-m.-p.*; les autres sont des isoméries de structure, d'un ordre fort différent. Parmi les premières, on peut citer celles des acides toluiques, $C^{8}H^{8}O^{2}$.

L'acide ortho serait inférieur de — $0^{\mathrm{Cal}},3$ à l'acide para et de — 2,0 à l'acide méta.

Parmi les acides phtaliques, l'acide ortho serait inférieure de — 0,7 à l'acide para et de — 2,8 à l'acide méta.

Parmi les acides-alcools $C^{8}H^{8}O^{3}$, l'acide orthocréosotique surpasse de + 0,8 l'acide para et est inférieur de — 0,9 à l'acide méta.

Toutes ces différences sont insignifiantes et douteuses ; de même que celles des trois xylènes, des trois crésols et des trois xylénols.

Les isoméries simples *o*, *p*, *m* ne paraissent donc pas se traduire par les valeurs thermiques de formation. Elles se traduisent au contraire dans les chaleurs de neutralisation successives des acides-phénols, comme il a été dit ailleurs (ce Recueil, 6e série, t. VII, p. 145, 149, 152, 153).

9° Quant aux isoméries de structure, autres que les précédentes, elles donnent lieu à des inégalités sensibles parmi les acides dérivés de la benzine, aussi bien parmi les carbures, les alcools et les phénols.

Tandis que les acides hydrocinnamique et mésitylénique, $C^9H^{10}O^2$, ont la même chaleur de formation, parmi les acides incomplets de la formule $C^9H^8O^2$, au contraire, l'acide cinnamique est surpassé (+ 2,0) par l'acide atropique et plus encore (+ 4,8) par l'acide allocinnamique.

Entre les acides naphtoïques α et β, le second surpasse le premier de $1^{Cal},2$.

Parmi les acides dihydrophtaliques, les écarts iraient jusqu'à +9,3 ; parmi les acides tétrahydrophtaliques, jusqu'à + 0,8 seulement : entre les acides hexahydrophtaliques *cis* et *fum.* jusqu'à 0,9 seulement : ce sont là des différences douteuses, à cause de la grandeur des chaleurs de combustion dont elles ont été déduites.

10° Une isomérie fort importante, signalée en principe parmi les acides, est celle des acides isomères de même basicité, mais appartenant l'un à la série des molécules incomplètes, l'autre à une série cyclique. Tel serait un acide incomplet, bibasique, $C^{10}H^{16}O^4$ (—) homologue de l'acide itaconique, comparé à l'acide camphorique, aussi bibasique, mais dérivé du carbure cyclique $C^{10}H^{20}$.

D'après les analogies, la chaleur de formation du premier acide doit être voisine de + 235 ; tandis que celle du second est de + 250 environ. L'écart + 15^{Cal} répond en effet à la différence entre les composés cycliques et les composés incomplets.

11° Une autre isomérie, réalisable également, mais pour laquelle il n'existe pas de données thermiques connues, est celle de deux acides de basicité inégale, telle que celle d'un acide bibasique normal, l'acide malonique, par exemple :

$C^2H^4O^4$ COOH
|
CH^2
|
COOH.

Et celle d'un acide incomplet, monobasique et dialcoo-

lique, l'acide dioxyacrylique :

$$\begin{array}{c} COOH \\ | \\ COH \\ \| \\ CH^2OH. \end{array}$$

La chaleur de formation du premier acide étant + 213,7, celle du second peut être évaluée vers + 190^{Cal}. La différence, soit + 24^{Cal}, représenterait la perte d'énergie plus grande qui a lieu lorsque la fixation de deux atomes d'oxygène engendre un acide, au lieu d'un alcool (*voir* p. 197).

12° On pourrait envisager aussi l'isomérie d'un acide avec l'anhydride d'un autre acide, problème qui sera traité plus loin.

II. — Isomérie d'un acide organique normal avec un composé oxygéné de fonction différente.

Cette isomérie présente des cas très divers, tels que les suivants, dans lesquels on se bornera aux fonctions simples, pour ne pas trop compliquer la question. Ils comprennent d'ailleurs en principe tous les autres.

1° Un éther simple d'un alcool polyatomique, isomère avec un acide renfermant le même nombre d'atomes de carbone ; par exemple le glycide, dérivé de la glycérine :

$$C^3H^8O^3 - H^2O = C^3H^6O^2$$

isomère avec l'acide propionique.

2° Un aldéhyde dérivé d'un alcool polyatomique ; par exemple l'aldol, dérivé d'un glycol butylénique :

$$C^4H^{10}O^2 - H^2 = C^4H^8O^2.$$

De même un acétone polyvalent.

3° Un alcool polyatomique incomplet, différant par perte d'hydrogène d'un alcool saturé. Le glycol allylé-

nique, $C^3H^6O^2$, serait isomère avec l'acide propionique.

De même un alcool polyatomique cyclique.

4° Un éther composé, formé par la combinaison d'un alcool et d'un acide homologue : tel l'acide butyrique, comparé à l'éther éthylacétique, dans la série grasse ; ou bien dans les séries incomplètes ou cycliques, un éther composé par la combinaison d'un alcool et d'un acide, tels que la somme des atomes de carbone et d'hydrogène soit la même que celle de l'acide isomérique : ce qui comprend en principe des cas très variés.

5° Un dérivé acétylé, formé par une substitution de C^2H^3O à H, ou, ce qui revient au même, par l'union de l'acide acétique, $C^2H^4O^2$, avec élimination d'eau, H^2O. De là résultent des composés spéciaux, doués de propriétés acides, mais qui, dans certains cas, présentent une constitution différente des dérivés carboxylés.

Je vais indiquer quelles relations caractérisent ces diverses isoméries, en procédant par des comparaisons réelles, lorsque la chose est possible, et en calculant les valeurs thermiques par analogie, dans les autres cas.

1. *Éther simple d'un alcool polyatomique.*

Calculons la chaleur de formation du glycide, $C^3H^6O^2$, depuis la glycérine.

Lorsqu'on enlève H^2O à un alcool bivalent, la chaleur de formation de l'éther résultant est inférieure de $+78^{Cal}$ pour le glycol ; de $+82^{Cal},3$ pour la terpine. Mais ce dernier nombre est un peu trop fort, la chaleur de formation de la terpine solide comparée à son éther liquide étant accrue de sa chaleur de solidification. Soit donc $+78^{Cal}$ en moyenne ; ce qui revient à admettre que l'union de l'eau liquide avec un éther simple, pour former un alcool polyvalent dégage $78 - 69 = +9^{Cal}$.

La chaleur de formation du glycide par les éléments.

déduite de celle de la glycérine, serait dès lors

$$+161,7-78=+83,7.$$

Or celle de l'acide propionique étant +122,5, on voit que le changement de l'éther RO^2 en un acide isomère, les deux composés étant liquides, dégagerait $+38^{Cal},8$. Observons que ce nombre surpasse la chaleur dégagée par le changement de l'éther glycolique, C^2H^4O, en un aldéhyde isomère (+32,9 gaz; +33,2 liquides), sans lui être cependant très supérieur. Il comprend d'ailleurs, en même temps que le changement de fonction, la transformation d'une molécule incomplète (éther simple) en une molécule saturée (acide).

2. *Aldéhyde dérivé d'un alcool polyatomique.*

Nous avons ici trois exemples dont les données thermiques sont connues.

Aldol, $C^4H^8O^2$ (aldéhyde alcool), liq. Chal. de formation.	+106,3
Acide isobutyrique, $C^4H^8O^2$, liq. Chal. de formation...	+135,2
Transformation........	+ 28,9
Aldol salicylique, $C^7H^6O^2$ (aldéhyde phénol), liq. Chaleur de formation..................................	+ 59,5
Acide benzoïque, $C^7H^6O^2$, liq. Chal. de formation....	+ 91,9
Transformation........	+ 32,4
Aldol dibenzylique, $C^{14}H^{12}O^2$ (benzoïne), sol. Chaleur de formation..................................	+ 61,7
Acide diphénylacétique, $C^{14}H^{12}O^2$, sol. Chaleur de formation..................................	+ 81,7
Transformation........	+ 20,0

Il y aura dans tous les cas un dégagement de chaleur considérable; lequel est voisin de 30^{Cal} pour les acides qui ne renferment pas un grand nombre d'atomes de carbone.

Dans ces trois exemples, c'est un aldéhyde alcool qui perd sa double fonction, en devenant acide monobasique.

On peut concevoir aussi un corps possédant deux fois la fonction aldéhyde qui se change en acide : mais dans ce cas l'acide représentera une molécule incomplète. Tel serait l'aldéhyde, $C^3H^4O^2$, (homologue du glyoxal), changé en acide acrylique : ce changement répondrait à $100 - 90 = +10^{Cal}$, d'après un calcul fondé sur les analogies.

En le comparant avec les 30^{Cal} signalées plus haut, on voit que le principal changement thermique répondant au changement de la fonction serait opéré ici lors de la formation de l'aldéhyde.

Ce résultat n'est pas accidentel ; car il concorde avec le fait que la transformation de l'éther glycolique en aldéhyde isomère dégage déjà une quantité de chaleur voisine de celle du changement d'un éther simple en acide isomérique, ainsi qu'il a été dit plus haut (p. 79).

3. *Alcool polyatomique incomplet.*

Tel serait le glycol allylénique, $C^3H^6O^2$, comparé à l'acide propionique. La chaleur de formation de l'alcool, d'après un calcul analogue, serait $+96$ environ ; chiffre inférieur de 26^{Cal} à celui de l'acide isomère.

Ainsi il y a toujours une grande perte d'énergie, lorsqu'on passe de la fonction alcoolique, ou éthérée, à la fonction aldéhydique, ou acide. Il faudrait, en outre, considérer ici le changement d'une molécule incomplète en molécule saturée.

4. *Éther composé, formé d'acide et d'alcool.*

Les éthers mixtes, formés par l'union d'un alcool polyvalent et d'un alcool monovalent devraient être envisagés d'abord ; mais on n'en connaît pas d'exemple qui soit calculable au point de vue thermique. Au contraire,

nous possédons un grand nombre de données pour les éthers formés d'acide et d'alcool.

1° Soit un acide de la série grasse, $C^nH^{2p}O^2$. Sa chaleur de formation, sous un état physique donné, augmente en moyenne de 7^{Cal} (p. 205), chaque fois que n augmente d'une unité :

Soit pour la série $C^nH^{2n}O^2$. 105 + 7n, l'acide supposé solide
» 103 + 7n, l'acide supposé liquide,

ces valeurs étant approximatives et non applicables au premier terme, l'acide formique.

Dans la série benzénique (p. 206) on a, pour les acides homologues, $C^nH^{2n-8}O^2$,

$$94,2 + 7,6(n - 7).$$

On pourrait prendre aussi le second coefficient égal à 7, sans erreur notable.

Soit encore un alcool $C^mH^{2q+2}O$. Sa chaleur de formation s'accroît à peu près de la même quantité pour la même variation homologue. Soit (p. 29)

Pour la série $C^mH^{2m+2}O$, état liquide.... 54,4 + 7,3m.

Les mêmes accroissements approximatifs s'appliquent aux diverses séries d'alcools et d'acides homologues.

Ceci étant admis, l'observation prouve, d'autre part, qu'un éther, formé par l'union d'un acide $C^nH^{2p}O^2$ avec un alcool $C^mH^{2q+2}O$, présente une chaleur de formation par les éléments très voisine de la somme de celles des deux composants (A + B), diminuée de la chaleur de formation de l'eau (69), tous les corps étant supposés liquides. Soit pour la formation par les éléments dudit éther : A + B — 69; ou plus exactement, d'après la plupart des comparaisons : A + B — 71.

A+B ainsi calculé serait constant pour le même nombre total d'atomes de carbone et d'hydrogène, ainsi que l'exigent les formules données ci-dessus.

Pour un éther liquide, de la formule $C^{n+m}H^{2(n+m)}O^2$, on aurait dès lors approximativement

$$103 + 54 - 71 + 7(n+m), \quad \text{soit} \quad 86 + 7(n+m).$$

D'après cette valeur numérique, si l'on remplace l'acide $C^nH^{2p}O^2$ par un acide $C^{n+r}H^{2(p+k)}O^2$, et l'alcool $C^mH^{2q+2}O$ par un alcool $C^{m-r}H^{2(q-k)+2}O$, de façon que la somme du carbone et de l'hydrogène demeure la même, on voit, je le répète, que la chaleur de formation de l'éther composé doit demeurer sensiblement constante : c'est en effet ce que l'expérience vérifie pour les éthers métamères.

2° Comparons maintenant la chaleur de formation d'un éther avec celle d'un acide isomérique.

Celle de l'acide $C^{n+m}H^{2(n+m)}O^2$ sera représentée approximativement par $103 + 7[n+m]$ (état liquide);

Et celle de l'éther isomère par $86 + 7[n+m]$.

La chaleur de formation de l'acide devra donc surpasser, en général, notablement celle des éthers isomériques; l'excès moyen étant voisin de 17^{Cal} pour l'état liquide.

Nous allons comparer ces déductions aux nombres tirés des expériences :

	Chaleur de formation par les éléments.			
	Tous corps gazeux.	Différence.	Tous corps liquides.	Différence.
Ether méthylformique	$+87,9$	19,3	$+94,8$	22,4
Acide acétique, $C^2H^4O^2$	$+107,2$		$+117,2$	
Ether éthylformique	$+101,5$	11,0	$+109,3$	13,2
Acide propionique, $C^3H^6O^2$	$+112,5$		$+122,5$	
Ether éthylacétique	$+105,2$		$+116,1$	12,7
Acide butyrique, $C^4H^8O^2$	»		$+128,8$	
Ether méthylbutyrique	»		$+123,1$	11,6
Acide valérique normal, $C^5H^{10}O^2$	»		$+134,7$	
Ether allylacétique	»		$+91,7$	$20,8 - S$
Acide angélique, $C^5H^8O^2$	»		$+112,5$ sol.	
Ether benzoïque	»		$+86,8$	$14,2 - S$ (¹)
Acide toluique (o.), $C^8H^8O^2$	»		$+101,0$ sol.	
Ether propylbenzoïque	»		102,0	$15,1 - S$
Acide cuminique, $C^{10}H^{12}O^2$	»		117,1 sol.	
Ether méthyloxalique sol.	»		$+186,0$ sol.	43,8 ou $21,9 \times 2$
Acide succinique, $C^4H^6O^4$	»		$+229,8$ sol.	
Ether éthyloxalique	»		$+194,6$ liq.	$37,0 - S$ ou $\left(18,5 - \frac{S}{2}\right)2$
Acide glutarique, $C^5H^8O^4$	»		$+231,4$ sol.	
Ether méthylsuccinique	»		$+207,2$	$34,7 - S$ ou $\left(17,3 - \frac{S}{2}\right)2$
Acide adipique, $C^6H^{10}O^4$	»		$+241,9$ sol.	
Ether méthylfumarique	»		$+179,0$	20,4 ou $\left(10,2 - \frac{S}{2}\right)2$
Ether maléique	»		$+172,2$	27,2 ou $\left(13,6 - \frac{S}{2}\right)2$
Acide, $C^6H^8O^4$	»		$+199,4$ sol.	
Ether méthylcarbonique	»		$+151,0$	16,4
Acide lactique, $C^3H^6O^3$	»		$+167,4$	

(¹) S, chaleur de fusion de l'acide.

Dans tous les cas observés, la chaleur de formation de l'acide surpasse celle de l'éther, et l'écart moyen pour une molécule alcoolique combinée ne s'écarte pas beaucoup de la valeur calculée.

Les éthers méthylformique et méthyloxalique, c'est-à-dire les premiers termes, donnent des valeurs un peu plus fortes; anomalie qui répond à celle des chaleurs de formation des acides générateurs de ces éthers (p. 204 et 208). Au contraire, les termes les plus élevés ont une certaine tendance à fournir des valeurs faibles.

Les éthers méthyloxybenzoïques et les nombreux acides isomères ont donné lieu aussi à des mesures thermiques : mais celles-ci exigeraient une discussion spéciale, relative aux isoméries de position et à la structure des isomères, discussion trop minutieuse pour être présentée ici, et qui d'ailleurs exigerait des déterminations plus multipliées. Je me bornerai à observer que l'acide anisique (acide paraoxybenzoïque méthylé) présente une chaleur de formation de +135,2, presque identique avec celle de l'éther neutre méthylparaoxybenzoïque (+134,4).

5. *Dérivés acétylés, doués de propriétés acides.*

Tels sont l'acétylacétone et les dérivés acétylacétiques. Ces composés résultent de la substitution de H par C^2H^3O, c'est-à-dire qu'ils sont formés en vertu de l'équation suivante :

[I] $$R + C^2H^4O^2 = M + H^2O$$

R étant un composé donné, carbure, acétone, éther, etc. Observons que cette équation s'applique également à certains acides normaux, tels que les acides isobutylacétique, éthylpropylacétique, phénylacétique, etc., formés aux dépens de l'acide acétique, suivant une équation similaire à celle qui dérive les acides organiques en général de l'acide formique, c'est-à-dire du carbonyle CO.OH. Pour plus de symétrie, on peut dériver ces acides normaux de l'acétyle,

C^2H^3O, au lieu du formyle, CHO. On conçoit de même la génération de certains acides normaux par le propionyle (ou par l'acide propionique), par le butyryle (ou par l'ac. butyrique); par le benzoyle (ou par l'acide benzoïque), etc., Ces divers modes de génération s'appliquent aussi bien aux acides normaux qu'aux composés acétoniques. Sans entrer autrement dans la discussion comparée de la constitution des acides normaux et des dérivés acétoniques, appelons A la chaleur de formation par les éléments du générateur R; C celle du composé acétylé M; X la chaleur dégagée dans la réaction [I]; 117,2 et 69,0 étant d'ailleursles chaleurs de formation respectives de l'acide acétique liquide et de l'eau liquide : nous aurons entre ces quantités la relation thermique

$$C - A = X + 48,2.$$

C — A représente la substitution de l'hydrogène H par l'acétyle C^2H^3O. Or, dans le cas des composés acétoniques, cette valeur et celle de X peuvent être déduites des chaleurs de combustion mesurées par M. Louguinine, et récemment par M. Guinchant (1).

Pour l'état liquide, on a :

		C — A.	X.
Acétylacétone	— Acétone..................	+64,9	+16,7
Acétylacétate d'éthyle	— Ether éthylacétique.......	+41,1	— 7,1
» de méthyle	— Ether méthylacétique	+43,5	— 4,7
Acétylcyanacétate de méthyle	— Cyanacétate de méthyle.	+44,2	— 4,0
» d'éthyle	— » d'éthyle....	+50,3	+ 2,1
Acétylmalonate Me²	— Malonate Me²...............	+56,9	+ 8,1
Diacétylacétate E	— Acétylacétate E.............	+38,8	— 9,4

Complétons cette liste en rappelant la relation similaire, relative aux acétones neutres :

Acétone gaz	— Formène......................	+39,9	— 8,3
Acétophénone liq.	— Benzine liq....................	+46,0	— 2,2

(1) Acétylacétone, $C^5H^8O^2$, par les éléments........ +131,2
Éther éthylacétylacétique..................... +157,2
Pour les autres corps, voir *Comptes rendus*, t. CXXI, p. 356.

On voit que la valeur de C — A, répondant à une différence brute de C^2H^3O entre les formules, oscille entre des limites assez étendues, de 41 à 65 : ce qui soulève des problèmes nouveaux. Il y aurait donc lieu d'établir des comparaisons entre des corps plus analogues que ceux de la liste précédente.

Quant à la valeur X, qui répond à une transformation entre corps réels, elle est tantôt positive, tantôt négative.

Quoi qu'il en soit, les données ci-dessus permettent de comparer la fonction acide des dérivés acétylés, avec celle des acides organiques proprement dits.

Soit, en effet, la formation des acides organiques normaux, au moyen du carboxyle (ou plutôt du formyle, qui répond à l'acétyle), représentée par la réaction entre corps réels

$$CH^2O^2 + \text{Alcool} = \text{Acide} + H^2O,$$

Pour l'évaluer, il suffit de remarquer que, d'après le Tableau de la page 180, la formation des acides acétique, propionique, butyrique liquides, par l'oxyde de carbone et les alcools, dégage en moyenne $+26^{Cal},6$; celle de l'acide formique par l'oxyde de carbone et l'eau, dégageant $+6,4$. La différence $+20^{Cal},2$ répond dès lors à l'équation ci-dessus. Or ce chiffre l'emporte sur toutes les valeurs de X données plus haut.

Évaluons maintenant la formation des acides organiques normaux qui dérivent de l'acide acétique (ou de l'acétyle), en vertu d'une équation similaire

$$C^2H^4O^2 + \text{alcool} = \text{acide} + H^2O;$$

elle dégagerait, pour l'état liquide, un nombre plus faible de $12^{Cal},6$ environ : soit, par exemple, pour l'acide isobutylacétique, $211,8 - 202,7 = +9,1$. Cet écart répond à l'anomalie qui existe entre l'acide formique, premier terme de la série, et l'acide acétique. Une valeur voisine de $+9^{Cal}$ s'applique également aux substitutions du propionyle, du butyryle, du benzoyle, etc., dans la formation des acides normaux.

Ceci posé, revenons à la formation des dérivés acétoniques, par des substitutions similaires. D'après les nombres précédents, la perte d'énergie résultant de la formation des dérivés acétylés, à partir de l'acide acétique, est moindre, en général, que celle qui résulte de la formation des acides organiques normaux; l'acétylacétone seul s'en rapprocherait. On comprend par là que les dérivés acétylés puissent jouer seulement le rôle d'acides faibles; mais il y aura lieu de faire entre eux des distinctions, par une étude thermique plus approfondie.

Quant à l'isomérie de ces dérivés avec les autres composés organiques, on citera seulement la suivante, relative aux composés représentés par les rapports $C^5H^8O^2$.

Ether allylacétique liq.	Formation par les éléments		...	+ 91,7
Ac. angélique	»	»	...	+112,5
Ac. tiglique	»	»	...	+120,9
Acétylacétone	»	»	...	+131,2

L'acétylacétone représente parmi ces composés celui qui est formé avec le plus grand dégagement de chaleur; l'éther allylacétique répondant au minimum, ce qui résulte d'ailleurs des considérations développées précédemment. Les acides isomères, angélique et tiglique, sont intermédiaires. Cependant il ne faudrait pas généraliser cette relation, qui pourrait être due à des compensations numériques accidentelles, les composés acétylés ayant le plus souvent des chaleurs de formation inférieures à celles des acides isomères, d'après les valeurs signalées aux pages 223 et 224.

§ 10. — Anhydrides.

Nous distinguerons les anhydrides des acides à fonction simple et les anhydrides des acides à fonction complexe :

1° Parmi les premiers, soient d'abord les acides monobasiques. Ils présentent deux ordres d'anhydrides, les uns dérivés d'une seule molécule, par perte de H^2O, et renfermant le même nombre d'atomes de carbone : cas

rare jusqu'ici et qui n'offre guère que deux exemples.

2° Les autres dérivent de deux molécules d'acide, associées par perte de H^2O : anhydride acétique

$$\begin{matrix} CH^3 \\ | \\ COOH \end{matrix} + \begin{matrix} CH^3 \\ | \\ COOH \end{matrix} = \begin{matrix} CH^3 & & CH^3 \\ | & & | \\ CO - & O & - CO \end{matrix} + H^2O.$$

3° Les acides bibasiques fournissent des anhydrides réguliers, par perte de H^2O, avec conservation du nombre d'atomes de carbone :

$$C^4H^6O^4 - H^2O = C^4H^4O^3,$$

$$\begin{matrix} CH^2 - COOH \\ | \\ CH^2 - COOH \end{matrix} = \begin{matrix} CH^2 - CO \\ | \\ CH^2 - CO \end{matrix} \!\!>\! O + H^2O.$$

Ils fournissent aussi des anhydrides dérivés de deux molécules d'acide, avec perte d'une molécule d'eau et assimilables à l'acide pyrosulfurique : $2SO^4H^2 - H^2O$.

4° Les acides tribasiques devraient former en principe les deux derniers ordres d'anhydrides. Tels sont l'acide métaphosphorique, dérivé d'une molécule, $PH^3O^4 - H^2O$, et l'acide pyrophosphorique, dérivé de deux molécules : $2PH^3O^4 - H^2O$. Mais il n'existe aucun exemple connu de ce genre en Chimie organique, et les mesures thermiques relatives à l'acide phosphorique lui-même n'ont pas été faites.

5° Les acides-alcools monobasiques peuvent fournir, en principe, des anhydrides dérivés de 2 molécules, analogues à l'anhydride acétique. Mais cette fonction se complique, dans les cas observés, de l'éthérification interne d'une molécule de l'acide aux dépens de l'autre. Aucun exemple, pour lequel on possède des mesures thermiques, n'est connu.

6° Ces mêmes acides-alcools fournissent une classe spéciale d'anhydrides, par perte de H^2O aux dépens d'une seule molécule d'acide.

La formation de ces corps est assimilable à celle de l'éthylène au moyen de l'alcool. On a désigné certains de ces anhydrides sous les noms de *lactones*, d'*olides*, etc.

Je n'entrerai pas ici dans les discussions auxquelles ils ont donné lieu, me bornant à réunir les quelques observations thermiques dont ils ont été l'objet.

I. — Anhydrides d'acides monobasiques simples renfermant le même nombre d'atomes de carbone.

Oxyde de carbone, CO, gaz + $H^2O = CH^2O^2$: + 6,5 tous gaz; + 6,4 eau et ac. liquide; + 7,5 eau et ac. solide.

Camphre, $C^{10}H^{16}O$, sol. + H^2O sol. = $C^{10}H^{18}O$, ac. campholique sol. : + 4,1.

Dans cette réaction, il y a réduction de deux molécules en une seule.

Ces anhydrides sont formés avec absorption de chaleur. Observons cependant que la chaleur dégagée dans la transformation de l'oxyde de carbone en acide formique doit être voisine de la chaleur dégagée par la solidification de ce gaz.

II. — Anhydrides dérivés de deux molécules d'acides monobasiques.

		Tous gaz.	Tous liquides.
Acide acétique : $C^4H^6O^3 + H^2O$	vers 140°	+15,8	
$= 2C^2H^4O^2$	vers 250° (gaz normal)	+ 5,6 env.	+13,1
Ac. propioniq. : $C^6H^{10}O^3 + H^2O$			
$= 2C^3H^6O^2$		»	+12,3

Ces deux exemples fournissent, pour les états gazeux et liquide, des valeurs voisines entre elles et du même ordre de grandeur que la transformation des anhydrides azotique et iodique en acides normaux

	Tous gaz.	Tous liquides.	Tous solides.
$Az^2O^5 + H^2O = 2AzO^3H$.	+10,6	+10,6	+2,0
$I^2O^5 + H^2O = 2IO^3H$....	»	»	+2,2

Il y a ici conservation du nombre de molécules.

Dans le cas actuel, les anhydrides sont formés avec absorption de chaleur; mais cette absorption est faible pour l'état solide, dans les deux cas connus.

III. — Anhydrides normaux des acides bibasiques simples.

		Tous solides.	Eau liquide.
Ac. succinique	$C^4H^4O^3 + H^2O = C^4H^6O^4$....	+ 8,3	+ 9,7
Ac. maléique	$C^4H^2O^3 + H^2O = C^4H^4O^4$....	+ 8,3	+ 9,7
Ac. glutarique	$C^5H^6O^3 + H^2O = C^5H^8O^4$....	+10,1	+12,1
Ac. phtalique	$C^8H^4O^3 + H^2O = C^8H^6O^4$....	+10,0	+11,4

L'anhydride camphorique, $C^{10}H^{14}O^3$, dégagerait +19,0, en s'hydratant; mais ce nombre a été calculé par la différence de deux chaleurs de combustion, ce qui en diminue beaucoup la précision.

En calculant de même pour l'acide naphtalique

$$C^{12}H^6O^3 + H^2O = C^{12}H^8O^4$$

tous corps solides : +11,0 ; eau liquide : +12,4.

En somme, l'hydratation normale d'un acide organique bibasique simple dégage de 10^{Cal} à 12^{Cal}, l'eau étant supposée liquide. Tous corps solides, ce qui est plus exact, on a : +8 à $+10^{Cal}$. Ici deux molécules se réunissent en une seule, ce qui est le type de la combinaison chimique.

La chaleur d'hydratation étant rapportée à une molécule d'anhydride d'un acide organique monobasique, l'acide et l'anhydride pris sous le même état, il se dégage en moyenne $+12^{Cal},7$; soit un tiers plus de chaleur que pour un anhydride bibasique (+9,2), renfermant le même nombre d'atomes de carbone. Cette différence représente l'effet thermique attribuable à la réduction de deux molécules en une seule, pour des constitutions chimiques comparables.

IV. — Anhydrides des acides-alcools.

Ces anhydrides peuvent appartenir à plusieurs types différents, selon que l'eau éliminée répond à la perte de la fonction alcoolique (alcool changé en éthylène) ; ou à la perte de la fonction acide; ou à des phénomènes mixtes d'éthérification; ou bien encore à des phénomènes de condensation polymérique :

1° Dans le premier cas, on obtiendra un acide à fonction simple, de même basicité que l'acidealcool. Ce cas a déjà été examiné. On a vu que l'acide oxybutyrique $C^4H^8O^3 - H^2O$, changé en acide crotonique, $C^4H^6O^2$, absorberait, tous corps solides : — 5,1.

Il en est de même, pour l'acide aconitique, $C^6H^6O^6$, dérivé de l'acide citrique, $C^6H^8O^7$, par déshydratation. D'après les chaleurs de combustion, ce changement (eau solide) absorberait : — 1^{Cal},7 ; eau liquide : — 3,1.

De même, d'après les chaleurs de combustion :

	Tous solides.	Eau liquide.
Ac. orthoxyméthylbenzoïque $C^8H^6O^2 + H^2O = C^8H^8O^3$	+4,0	+5,4
Ac. diphénylglycoliq. (benzil.) $C^{14}H^{10}O^2 + H^2O = C^{14}H^{10}O^3$	+5,1	+6,4

Tous ces effets sont minimes. Ainsi la déshydratation sans changement de fonction ne donne lieu qu'à un travail peu considérable.

2° La perte de la fonction acide peut résulter d'une déshydratation, empruntant l'eau au groupe caractéristique de cette fonction ; comme dans le cas de l'oxyde de carbone, engendré aux dépens de l'acide formique (— 6,5 état gazeux), ou du camphre supposé régénéré de l'acide campholique (— 4,1 état solide). On ne connaît pas de valeurs thermiques applicables à cette réaction pour les acides-alcools.

3° La fonction acide peut encore disparaître, par suite d'une sorte d'éthérification interne, accomplie entre la fonction acide et la fonction alcoolique et qui les sature toutes les deux. Dans ce cas, les éléments de l'eau éliminée seraient empruntés, pour une part, au carboxyle (fonction acide), et, pour une autre part, à l'hydroxyle (fonction alcoolique). On ne peut citer aucun exemple thermique connu. D'après les analogies, une semblable éthérification

doit répondre à un dégagement de chaleur presque nul, sinon à une absorption.

4° On peut concevoir *a priori* des cas différents et des compositions moléculaires dans lesquelles les changements de fonction acide, alcoolique, phénolique, aldéhydique interviendraient avec leurs valeurs thermiques propres : ce qui montre combien est complexe la question de la constitution des lactones et olides, soulevée depuis quelques années, et comment sa discussion pourra être abordée avec fruit par la Thermochimie. Mais elle exigera des déterminations nombreuses.

En outre, ces mesures devront être exécutées par voie humide, et par des transformations aussi directes que possible, afin d'éviter les erreurs dues à la grandeur des chaleurs de combustion; du moins pour les corps à poids moléculaire élevé.

5° Dans plusieurs des réactions qui viennent d'être énumérées, une molécule complète et saturée se change par déshydratation en une molécule incomplète : de là de nouvelles complications, ces dernières molécules étant susceptibles de polymérisation. Tel est le cas des deux exemples que voici, l'un relatif au glycolide, l'autre à l'acide humique :

	Tous solides.	Eau liquide.
Acide glycolique: $C^2H^2O^2 + H^2O = C^2H^4O^3$.	—0,2	+1,1

La déshydratation répond ici à un travail très faible, et qui n'est nullement comparable à celui de la déshydratation des alcools ou des acides à fonction simple.

Mais on peut se demander si le glycolide, corps incomplet en principe, ne passe pas aussitôt à l'état de molécule condensée $(C^2H^2O^2)^n$; l'hydratation de cette dernière représenterait deux ordres de travaux de signe contraire, savoir : une dépolymérisation, absorbant de la chaleur, et une hydratation qui en dégagerait.

Citons un dernier fait observé :

L'hydratation de l'acide humique, d'après des mesures faites par voie humide,

$$C^{18}H^{14}O^{6}\text{ sol.} + H^{2}O\text{ sol.} = C^{18}H^{16}O^{7}\text{, dégage : } +13^{Cal},3.$$

Mais il s'agit ici d'un acide à fonction complexe et mal connue.

§ 11. Substitutions chlorées et analogues.

I. — *Substitutions chlorées* (1).

$C^2H^4O^2$ sol. + Cl^2
= $C^2H^3ClO^2$ sol. + HCl gaz........... +27,9
$C^2H^4O^2$ sol. + 3 Cl^2
= $C^2HCl^3O^2$ sol. + 3HCl gaz.......... +91 ou +30,3 × 3

Ces deux nombres sont à peu près proportionnels entre eux et voisins des valeurs suivantes, observées avec CH^4 : 32,1 ; 28,2 × 2 ; 31,2 × 3 ; 34,2 × 4 (ce Recueil, t. V, p. 558).

La substitution simple de Cl à H, dans l'acide acétique, dégagerait $+5^{Cal},9$ et +8,3 × 3 ; valeurs similaires à celles obtenues par la substitution dans CH^4, lesquelles varient de + 10,1 à + 12,2 (ce Recueil, t. V, 558). Dans l'aldéhyde, $C^2H^4O^2$, on a de même les valeurs de substitution simple comprises de + 6,3 à + 9,0 (ce Recueil, t. VI, p. 87).

Il y aurait quelque intérêt à poursuivre ces observations sur les acides benzoïques chlorés et analogues. En effet, la substitution simple du chlore à l'hydrogène dégage des quantités de chaleur beaucoup plus fortes dans la série benzénique : soit + 26,0 × 2 pour la benzine bichlorée ; + 28,5 pour l'aldéhyde benzylique chlorée (ce Recueil, t. VI, p. 87), etc.

---

(1) $C^2 + H^3 + Cl + O^2 = C^2H^3ClO^2$ sol... +125,9
$C^2 + H + Cl^3 + O^2 = C^2HCl^3O^2$ sol... +144,7



II. — *Substitution nitrée.*

Un seul corps a été l'objet de mesures, l'acide benzoïque :

Par voie directe, j'ai trouvé :

$$C^7H^6O^2 \text{ sol.} + AzO^3H \text{ sol.}$$
$$= C^7H^5(AzO^2)O^2 \text{sol.} + H^2O \text{ sol.} : +37^{Cal},2.$$

D'après les chaleurs de combustion mesurées récemment par MM. Matignon et Deligny (*C. R.*, t. CXXI, p. 423), on aurait pour les trois acides benzoïques isomères,

(o) : + 37,7 ; (m) : + 41,1 ; (p) : + 39,2,

écarts qui ne surpassent pas ceux des erreurs d'expérience.

Ce sont sensiblement les mêmes chiffres que pour la nitrobenzine, les phénols mononitrés, la nitronaphtaline, etc.

RECHERCHES SUR LA THERMOCHIMIE DES COMPOSÉS ORGANIQUES AZOTÉS;

PAR M. BERTHELOT.

---

§ 1. — Notions générales.

1. Parmi les combinaisons binaires de l'azote, il en est six qui peuvent fournir des dérivés par substitution, trois douées d'un caractère alcalin, trois douées d'un caractère acide. Ce sont :

Parmi les composés hydrogénés :

1° L'ammoniaque : AzH^3;

2° L'hydroxylamine : $AzH.H^2O$ ou $AzH^2(HO)$, composé complexe, hydrate dérivé de $AzH(—)$;

3° L'hydrazine : $(AzH^2)^2$, c'est-à-dire $H^2Az — AzH^2$.

Ces trois alcalis se rattachent au type trivalent Az'''; mais ils sont susceptibles de fixer deux nouveaux atomes, ou radicaux, par voie d'addition, de façon à constituer des sels, dérivés du type pentavalent Az^{v} :

$$AzH^3.HCl;\quad AzH^2(HO),HCl;\quad HCl.H^2Az - AzH^2.HCl.$$

Parmi les composés oxygénés :

1° L'acide azotique, AzO^3H ou $AzO^2.HO$, qui peut être dérivé de l'azote pentavalent;

2° L'acide azoteux, AzO^2H ou $AzO.HO$, dérivé de l'azote trivalent, et susceptible de gagner un atome bivalent, O, par addition;

3° Enfin, l'acide hypoazoteux

$$Az^2O^2H^2,\ \text{ou}\ \begin{matrix}Az.OH\\ \| \\ Az.OH.\end{matrix}$$

Ces composés peuvent fournir des dérivés par substitution, chaque atome d'hydrogène étant remplacé par un radical simple ou composé de même valence.

Un radical bivalent, ou trivalent, peut d'ailleurs être substitué à H^2 ou H^3, dans 2 ou 3 molécules du composé azoté, qu'il relie en une même molécule.

Pour bien comprendre le caractère et l'étendue des problèmes thermochimiques soulevés par la formation des composés organiques azotés, il est nécessaire de résumer d'abord très brièvement les règles de cette formation.

Commençons par les dérivés ammoniacaux, les mieux étudiés au point de vue thermique.

2. Soient d'abord les *dérivés des acides organiques*.

I. Ce sont les *amides*, simples, doubles, triples.

1° *Amides simples :* Dérivés des acides monobasiques : AzH^3 engendre $AzH^2(C^2H^3O)$, acétamide.

Cet amide est un composé neutre, dérivé directement d'un sel ammoniacal neutre, privé d'une molécule d'eau.

En effet, un acide, tel que l'acide acétique, $C^2H^3O.HO$, engendre d'abord un sel : $AzH^3 + C^2H^3O.HO$, autrement écrit : $C^2H^3O.AzH^4O$;

Puis ce sel, en perdant l'eau, engendre un amide

$$AzH^2.C^2H^3O + H^2O,$$

c'est-à-dire

$$Az\left\{\begin{array}{l}H\\H\\C^2H^3O.\end{array}\right.$$

L'acétamide fonctionne en général comme un composé complet, quand on le rapporte à l'azote trivalent.

Le groupement AzH^2 a reçu spécialement le nom d'*amide* ou *amidogène*. Il répond aux éléments de l'hydrazine; mais il ne lui est pas identique, pas plus que l'hydroxyle n'est identique avec l'eau oxygénée.

La substitution d'un radical acide, identique ou différent, à un second et à un troisième atome d'hydrogène de l'ammoniaque, engendre des amides doubles et triples, ne vertu des mêmes règles.

2° *Nitriles.* — Les amides peuvent perdre une nouvelle molécule d'eau, en formant les *nitriles*

$$AzH^2.C^2H^3O - H^2O = Az.C^2H^3,$$

c'est-à-dire

$$Az''' - C^2H^3.$$

Un nitrile de ce genre est un composé incomplet, $C^2H^3Az(-)$, susceptible de fixer une molécule : soit H^2O, pour régénérer un amide; soit H^2, Cl^2, HCl, etc.

3° *Amidines.* — En particulier, il fixe AzH^3, ce qui fournit un alcali spécial, $C^2H^3Az(AzH^3)$; c'est-à-dire dans la notation atomique

$$C^2H^3AzH.AzH^2, \text{ ou plutôt } \underset{\displaystyle CH^3}{\overset{}{C}}\!\!\left\langle\begin{array}{l}AzH\\AzH^2\end{array}\right. .$$

C'est ce que l'on appelle une *amidine*. En définitive, il s'agit d'un dérivé biammoniacal, formé par élimination des éléments de l'eau, aux dépens d'un acide :

$$C^2H^4O^2 + 2AzH^3 - 2H^2O.$$

La première molécule d'ammoniaque amène la neutralisation de l'acide ; la seconde, l'alcalinité. Ces corps sont très importants ; mais leur étude thermique et celle de leurs nombreux dérivés reste à faire.

II. Nous avons parlé d'abord des acides monobasiques, pour plus de simplicité. Soient les acides bibasiques : ils peuvent être regardés comme formés par 2 molécules monobasiques soudées. Quand les deux molécules génératrices sont pareillement saturées par l'ammoniaque, elles forment d'une part des amides, dérivés de leurs sels neutres, biammoniacaux, par perte de $2H^2O$; et, d'autre part, des nitriles, dérivés des mêmes sels par perte de $4H^2O$.

Amide oxalique.

$$C^2H^2O^4.2AzH^3 - 2H^2O = C^2H^4Az^2O^2 \quad : \quad \begin{matrix} AzH^2.CO \\ AzH^2.CO \end{matrix}\Big>$$

Nitrile oxalique.

$$C^2H^2O^4.2AzH^3 - 4H^2O = C^2Az^2 : \begin{matrix} Az'''C \\ Az'''C \end{matrix}\Big>$$

Les mêmes acides bibasiques peuvent aussi engendrer des types dérivés du sel acide, type assimilable à un sel neutre monobasique ajouté avec une seconde molécule d'acide monobasique. De là résulte un acide amidé, par perte de H^2O :

Acide oxamique.

$$C^2H^2O^4.AzH^3 - H^2O = C^2H^3AzO^3, \text{ ou } \begin{matrix} AzH^2 - CO \\ OH - CO \end{matrix}\Big>$$

et un imide, par perte de $2H^2O$;

Tel serait

$$AzH\Big<\begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix}\Big>$$

corps inconnu jusqu'ici ;

Mais tel est effectivement l'imide succinique :

$$C^4H^6O^4.AzH^3 - 2H^2O = C^4H^5AzO^2 \ldots \quad AzH\left\langle\begin{matrix} CO.CH^2 \\ CO.CH^2 \end{matrix}\right\rangle$$

Les acides tribasiques et ceux d'une basicité plus élevée engendrent des dérivés ammoniacaux, en vertu de règles analogues et faciles à retracer.

3. *Amines. Dérivés des alcools.* — Au lieu de combiner l'ammoniaque avec un acide, unissons-la avec un alcool, nous aurons un alcali ou *amine,* douée de propriétés analogues à l'ammoniaque.

AzH^3 engendre ainsi la méthylamine, $AzH^2.CH^3$:

$$AzH^3 + CH^4O = CH^5Az + H^2O.$$

La même substitution, répétée sur deux et trois atomes d'hydrogène, à l'aide d'un deuxième et d'un troisième radical alcoolique, identique ou différent du premier, engendre des alcalis secondaires et tertiaires : $AzH.RR'$; $AzRR'R''$.

Une quatrième substitution peut même avoir lieu, celle-ci aux dépens de l'oxyde d'ammonium, c'est-à-dire mettant en jeu l'azote pentavalent, en formant une base comparable à la potasse, KHO.

$$AzH^4Cl \qquad AzR.R'.R''R'''Cl$$
$$AzH^4(HO) \qquad AzRR'R''R'''(HO).$$

Les alcools bivalents engendrent deux ordres d'alcalis : les uns bivalents, dérivés de 2 molécules d'ammoniaque; les autres monovalents, dérivés d'une seule molécule et retenant en même temps une fonction alcoolique, etc.

4. *Dérivés des aldéhydes.* — L'union de l'ammoniaque avec les aldéhydes, avec élimination d'eau, engendre à la fois des amides spéciaux et des alcalis isomériques avec ces amides. Ces alcalis sont fort intéressants, mais encore peu étudiés au point de vue thermique. Ils paraissent comprendre la série pyridique et quelques autres.

5. *Alcalamides.* — Tous les alcalis, dérivés des alcools,

des aldéhydes ou des nitriles, produisent des sels, comparables aux sels ammoniacaux; et ces sels, en perdant les éléments de l'eau, engendrent à leur tour des *alcalamides,* ou amides doubles, dérivés à la fois d'un radical alcoolique (ou analogue) et d'un radical acide.

6. *Dérivés des acides-alcools.* — Les fonctions mixtes fournissent des dérivés intéressants. En effet, les acides-alcools, en s'unissant à l'ammoniaque, avec élimination d'eau (substitution), engendrent deux ordres de dérivés, savoir :

Des amides, si la substitution porte sur la fonction acide;

Des alcalis, si elle a lieu sur la fonction alcoolique.

Les amides de cet ordre conservent simultanément la fonction alcoolique, et les alcalis la fonction acide; laquelle se trouve dès lors cumulée avec la fonction alcaline, dans un même composé.

Ici encore, il faut tenir compte des valences multiples de la fonction acide et de la fonction alcoolique, si l'on veut tracer le tableau complet des dérivés.

Telle est la théorie des dérivés ammoniacaux simples, et chacune des formations qui viennent d'être signalées soulève des problèmes thermochimiques correspondants. Nous indiquerons tout à l'heure les faits connus à cet égard.

7. *Dérivés de l'hydroxylamine et de l'hydrazine.* — Ils sont formés en principe par des règles analogues, mais avec des complications introduites par la présence de l'oxygène (ou de l'hydroxyle) dans l'hydroxylamine, et par la substitution de AzH^2 à H dans l'hydrazine.

De là résultent, avec les aldéhydes spécialement, des groupes spéciaux de dérivés, d'une grande importance en Chimie organique. Quel qu'en soit l'intérêt, nous n'aborderons pas ici cette étude dans son ensemble, parce qu'elle n'est même pas ébauchée au point de vue des mesures

thermochimiques ; si ce n'est en ce qui touche la chaleur de formation de la phénylhydrazine et de ses sels.

8. *Dérivés des composés oxygénés de l'azote.* — Les seuls dont les dérivés organiques aient été l'objet de mesures thermiques jusqu'à présent sont les dérivés azotiques : éthers nitriques et composés nitrés. Nous avons résumé ces mesures et les conséquences qui en résultent, en parlant des carbures d'hydrogène (t. V, p. 565), des alcools (t. VI, p. 52), et des acides (le présent Volume, p. 232) : nous ne croyons pas utile d'y revenir.

9. Cependant, il est indispensable de signaler les relations thermiques qui président à la transformation des composés organiques oxygénés de l'azote en composés hydrogénés, et celles des composés hydrogénés les uns dans les autres. Leur étude n'est autre que celle des quantités de chaleur dégagées par la fixation de l'hydrogène, ou de l'oxygène, sur les composés azotés; cette fixation pouvant avoir lieu d'ailleurs sur le groupement carboné, ou sur le groupement azoté, envisagés indépendamment l'un de l'autre, ou sur les deux simultanément.

Ici encore le nombre des mesures thermiques réalisées est peu considérable. On croit utile cependant de les réunir et de les discuter, afin de fournir un premier aperçu des problèmes de mécanique chimique qui s'y rapportent.

9. *Composés diazoïques.* — Cette étude conduit à envisager les réductions et les oxydations incomplètes, dans lesquelles concourent deux atomes d'azote jouant un rôle différent : suivant que l'un dérive de l'ammoniaque, de l'hydroxylamine, de l'hydrazine, de l'acide azotique, de l'acide azoteux, ou bien de l'acide hypoazoteux; l'autre atome d'azote dérivant d'un autre de ces générateurs fondamentaux.

Telle est la théorie des composés diazoïques, théorie qui a pris une très grande importance en Chimie orga-

nique, par suite de la fabrication des matières colorantes. On la formule en général, en envisageant les valences multiples de l'azote et du carbone, et les liaisons diverses qui peuvent en résulter : ce qui revient au fond aux notions qui viennent d'être signalées, notions fondées sur les équations génératrices, lesquelles qui sont plus faciles à traduire en Thermochimie par des relations entre corps réellement existants.

Malheureusement, en cette matière, les données thermiques, qui seraient nécessaires pour préciser les prévisions et le caractère de réactions jusqu'ici purement empiriques, font à peu près complètement défaut. On se bornera donc à signaler la nature et l'étendue de cet ordre de problèmes.

On voit que dans le présent Mémoire, une seule partie sera traitée dans toute son étendue, celle qui concerne les dérivés ammoniacaux. Il n'en a pas moins paru nécessaire de tracer le cadre des composés organiques azotés avec son plein développement, afin d'appeler l'attention des chimistes sur le caractère et l'importance des problèmes thermochimiques soulevés par cet ordre d'études.

§ 2. — Formation thermique des amides simples.

Je calculerai la formation thermique des amides depuis le sel ammoniacal :

[1] Sel AzH^3 = Amide + H^2O : tous corps solides.

Pour les applications physiologiques, telles que la chaleur animale, où les amides jouent un grand rôle, il y aurait lieu d'envisager l'amide et son sel ammoniacal comme dissous; ce qui se fera aisément, si l'on connaît leurs chaleurs de dissolution.

A défaut du nombre défini par l'équation [1], qui exige l'étude du sel ammoniacal, on peut établir la valeur ther-

mique, qui répond à l'équation suivante :

[2] Acide + AzH^3 = Amide + H^2O.

En d'autres termes, A étant la chaleur de formation par les éléments de l'acide, D celle de l'ammoniaque, C celle de l'amide, B celle de l'eau, enfin K celle du sel ammoniacal, toujours par les éléments, on aura d'abord, pour la chaleur X mise en jeu dans l'équation [1],

$$X = C - K + B.$$

D'ailleurs

$$K = A + D + M,$$

M étant la chaleur dégagée par l'union de l'acide (solide) et du gaz ammoniac. Pour simplifier, on peut se borner à calculer C — K.

D'autre part, l'équation [2] n'exige pas la connaissance de M ; car elle revient à remplacer le sel ammoniacal par ses composants, c'est-à-dire à en retrancher la chaleur de formation : ce qui est d'ailleurs bien moins satisfaisant pour les applications physiologiques. Dans ce cas, si l'on veut rendre les états physiques comparables, on doit envisager, d'une part l'acide et l'amide comme solides, et d'autre part l'ammoniaque et l'eau, soit comme gazeuses, soit comme liquides toutes deux.

Le premier état répond à la quantité de chaleur suivante, dégagée dans l'équation [2] :

$$Y = C - A + 45,9 ;$$

45,9 est la différence des chaleurs de formation par les éléments de l'eau gazeuse et du gaz ammoniac : 58,1 — 12,2.

Le second état répond à

$$Y_1 = C - A + 52,4 ;$$

52,4 étant la différence des valeurs analogues relatives à l'état liquide de l'eau et de l'ammoniaque : 69 — 16,6.

Dans le Tableau ci-dessous, la première colonne représente la chaleur X de l'équation réelle [1]. Dans la seconde colonne, on se contentera de donner la valeur C — A, valeur dont il est facile de déduire Y et Y_1, et qui permet la plupart des comparaisons :

1. *Amides des acides monovalents* (¹). — *Chaleur de formation depuis le sel ammoniacal.*

	[1].	[2] C — A.
Amide formique.......	—4,2 — S (²)	—38,6 (³)
Amide acétique.......	—1,4	—41,3
Amide propionique....	»	—34,1 — S_1 (⁴)
Amide butyrique......	»	—37,2 — S_1
Amide iso............	»	—43,5 — S_1
Amide valérique (iso)..	+2,4	—42,1 — S_1
Amide laurique.......	»	—43,4
Amide myristique.....	»	—40,2
Amide palmitique.....	»	—39,6
Amide benzoïque......	—4,0	—44,9

Donnons encore le Tableau suivant, calculé d'après l'équation [2] et utile pour les comparaisons ultérieures relatives à la formation des amines :

(¹) $C + H^3 + Az + O = CH^3AzO$ liq.................. + 62,9
$C^2 + H^5 + Az + O = C^2H^5AzO$ sol................ + 78,4
$C^3 + H^7 + Az + O = C^3H^7AzO$ sol................ + 88,4
$C^4 + H^9 + Az + O = C^4H^9AzO$ sol................ + 91,6
» iso................ + 91,7
$C^5 + H^{11} + Az + O = C^5H^{11}AzO$ sol. iso............ +100,4
$C^{12} + H^{25} + Az + O =$ » (laurique) sol..... +144,4
$C^{14} + H^{29} + Az + O =$ » (myristique) sol... +160,1
$C^{16} + H^{33} + Az + O =$ » (palmitique) sol... +174,4
$C^7 + H^7 + Az + O = C^7H^7AzO$ sol................ + 49,3
$C^2 + H^4 + Az^2 + O^2 = C^2H^4Az^2O^2$ oxamide sol....... +129,7
$C^2 + H^3 + Az + O^3 = C^2H^3AzO^3$ ac. oxamique...... +163,3
$C^4 + H^5 + Az + O = C^4H^5AzO$ imide succinique... +110,5

(²) S, chaleur de solidification de l'amide.

(³) Acide et amide liquides.

(⁴) S_1, chaleur de solidification de l'acide.

2. *Chaleur de formation des amides des acides monovalents, depuis l'acide solide et le gaz ammoniac libres.*

	Y (Eau gazeuse).	(H^2O solide).
Amide formique	+ 4,9 + S (¹)	+17,2 + S
Amide acétique......	+ 4,6	+16,9
Amide propionique ..	+12,2 — S_1 (²)	+24,5 — S_1
Amide butyrique.....	+ 9,7 — S_1	+21,0 — S_1
Amide valérique (iso)	+ 3,9 — S_1	+16,1 — S_1
Amide benzoïque	+ 1,0	+13,3

D'après ces nombres :

1° La transformation d'un sel ammoniacal solide, en amide et eau solides, répond à un phénomène thermique faible et qui paraît être en général une absorption de chaleur; sauf un cas, compris d'ailleurs dans la limite des erreurs.

A ce point de vue, elle est assimilable à la formation des éthers mixtes ou composés (voir ce Volume, p. 56).

Réciproquement, il y a dégagement de chaleur dans la régénération d'un sel ammoniacal, au moyen de l'amide correspondant et de l'eau.

2° Entre la chaleur de formation d'un acide et celle de son amide, il existe une différence à peu près constante; laquelle est comprise entre -39^{Cal} et -45^{Cal}, pour un même état physique. Tel est l'effet de la substitution de l'amide monovalent, AzH^2, à l'hydroxyle, HO, dans les acides.

3° Si l'on envisage, au lieu de cette substitution symbolique, l'équation réelle [2], c'est-à-dire la transformation du système initial : acide + AzH^3;

Dans le système final : amide + H^2O.

Les corps étant pris sous des états physiques comparables, tels que les exprime l'équation en Y, on voit que

(¹) S, chaleur de solidification de l'amide.
(²) S_1, chaleur de solidification de l'acide.

cette transformation répond à un effet thermique compris entre $+5^{Cal}$ et $+12,2 - S_1$.

4° Observons que la différence entre la chaleur de formation d'un acide et celle de son amide est à peu près la même que la différence des chaleurs de formation de l'eau gazeuse et du gaz ammoniac par les éléments : $12,2 - 58,1 = -45,9$. Cela signifie que la substitution de l'oxygène par l'amide dans une molécule d'eau gazeuse produit à peu près le même effet thermique ; — ou plus exactement un effet thermique un peu plus fort en valeur absolue — que la même substitution opérée dans une molécule d'acide organique. On parle ici du déplacement de l'eau gazeuse par l'ammoniaque gazeuse.

5° Si la différence entre la chaleur de formation d'un acide et celle de son amide était tout à fait constante, il en résulterait que la différence entre les chaleurs de formation des amides homologues serait la même que la différence homologue entre les acides eux-mêmes (p. 205).

En réalité, la marche des deux séries n'est pas tout à fait identique, attendu que la différence C—A varie de 38,6 à 43,4 et même à 44,9. L'amide formique présente ici, comme l'acide formique, une valeur trop faible, même en tenant compte de son état liquide.

6° L'écart homologue des chaleurs de formation des amides, répondant à un même accroissement CH^2, varie sensiblement ; tout en oscillant autour d'une valeur moyenne, telle que :

$64,4 + 7n$ pour un amide $C^n H^{2n+1} AzO$ dérivé d'un acide $C^n H^{2n} O^2$.

7° Les deux amides butyrique et isobutyrique, corps isomères, ont des chaleurs de formation égales ; tandis que les acides eux-mêmes diffèrent de $6^{Cal},4$, etc.

Ce sont toujours là les petites variations, attribuables aux diversités de structure et d'état physique, lesquelles ont été déjà signalées à diverses reprises.

8° Entre les amides acétique et benzoïque solides, l'écart thermique est + 29,1; au lieu de la différence isologue 25,5 qui existe entre les acides (ce Volume, p. 206), etc.

Aucun amide double ou triple, formé par un acide monobasique à fonction simple n'a été l'objet de mesures thermiques.

2. *Amides des acides bibasiques à fonction simple.*

On n'a mesuré que deux valeurs relatives à cet ordre d'amides.

	[1].	C—A.
Oxamide solide, dérivé de $2\,AzH^3 - 2\,H^2O$.	—3,7 ou —1,9×2	—67,9 ou —34,0×2
Ac. oxamique, dérivé de $AzH^3 - H^2O$....	»	—34,3

1° Les deux réactions successives fournissent des nombres multiples l'un de l'autre ; de même que le sont les composés réels qui se substituent.

2° La valeur de C—A est sensiblement plus faible pour l'acide oxalique que pour l'acide formique (—38,6), et plus encore pour ses homologues.

3° La différence entre le système

Acide oxalique + $2\,AzH^3$ gaz

et le système

Oxamide + $2\,H^2O$ gaz

est égale à +23,9 ou +12,0 × 2.

Entre le système

Acide oxalique + AzH^3 gaz

et le système

acide oxamique + H^2O gaz,

la différence a été trouvée +11,8, c'est-à-dire sensiblement la moitié de la précédente.

Ces valeurs sont plus fortes que celles relatives aux acides monobasiques (p. 242), sans s'en écarter beaucoup.

4° L'acide oxamique se comporte comme un acide normal, dans son union avec les bases. En effet, sa chaleur de neutralisation par KOH, à l'état dissous est : $+13^{Cal},55$; et la chaleur de formation de son sel de K solide : $+27^{Cal},7$; au lieu de $+29,5\times 2$ qui répond à l'oxalate K^2.

§ 3. — Formation thermique des nitriles simples (¹).

1. *Nitriles des acides monovalents. — Formation depuis le sel ammoniacal*

Acide, AzH^3 = Nitrile + 2 H^2O solide.

	[1] tout solide.	C—A tout gaz.	C—A tout liquide.
Nitrile formique...... (ac. cyanhydrique.)	—(21,1+S)(²)	—121,2	— 126,3
Nitrile acétique.......	—(9+S)	»	— 116,8
» propionique...	»	»	— 113,8
» benzoïque.....	—(16,0+S)	»	— 125,0
» toluique......	»	»	—(134,8—S_1)(³)
» phénylacétique	»	»	—(132,1—S_1)

1° La transformation d'un sel ammoniacal en nitrile répond à une absorption de chaleur considérable. La moyenne des nombres ci-dessus donnerait -15^{Cal} environ.

Réciproquement, il y a un grand dégagement de chaleur

(¹)

C + H + Az = CHAz	nitrile formique gaz.	—30,5;	liq. —24,8;	diss. —24,
$C^2+H^3+Az = C^2H^3Az$	» acétique.....	»	+ 0,45	»
$C^3+H^5+Az = C^3H^5Az$	» propionique .	»	+ 8,7	»
$C^7+H^5+Az = C^7H^5Az$	» benzoïque....	»	—33,1	»
$C^8+H^7+Az = C^8H^7Az$	» toluique.....	»	—27,9	»
Id. Id.	» phénylacétiq.	»	—34,8	»
$C^2+Az^2 = C^2Az^2$	» oxalique.....	—73,5	—68,5	—67,1
$C^3+H^2+Az^2 = C^3H^2Az^2$	» malonique...	»	—42,3	»
$C^4+H^4+Az^2 = C^4H^4Az^2$	» succinique...	»	—29,8	»
$C^5+H^6+Az^2 = C^5H^6Az^2$	» glutarique...	»	—21,3	»

(²) S, chaleur de solidification du nitrile.

(³) S_1, chaleur de fusion de l'acide.

dans la régénération du sel ammoniacal par la réaction de l'eau sur le nitrile.

2° L'absorption de chaleur, c'est-à-dire l'accroissement d'énergie du système, s'effectue principalement pendant la seconde phase de l'hydratation : soit qu'elle ait lieu par l'action dissociante de la chaleur; ou avec le concours d'un agent capable de déterminer la formation de l'eau, en raison de la chaleur qu'il dégage par lui-même en s'y combinant.

3° Entre la chaleur de formation par les éléments d'un acide monobasique et celle de son nitrile, il existe une différence comprise entre 114 et 130^{Cal}, pour un même état physique : la moyenne serait vers 123^{Cal}.

Tel est l'effet de la substitution d'un atome d'azote trivalent au système OH.O dans les acides.

4°. En fait, cette substitution représente la différence entre la chaleur de formation de AzH^3 et celle de $2H^2O$, soit, pour l'état liquide de tous les corps,

$$138 - 16,6 = +121,4.$$

ce qui est fort voisin de 123.

En effet, soit X_1 la chaleur mise en jeu dans la transformation suivante :

$$\text{Acide} + AzH^3 = \text{Nitrile} + 2H^2O,$$
$$X_1 = C - A + 121,4.$$

Dans ce calcul, on admet l'eau et l'ammoniaque prises dans l'état liquide, pour maintenir la parité des états.

Ici encore la transformation du système initial dans le système final répond à un effet thermique faible : résultat que rien n'eût permis de prévoir.

5° De là des conséquences remarquables. En effet, l'accroissement d'énergie du système est représenté, pour l'état liquide, par la différence considérable

$$121,4 - 52,4 = 69,0;$$

c'est-à-dire par la chaleur de formation d'une molécule d'eau.

Il résulte de ces rapprochements que les choses se passent comme si l'oxygène et l'hydrogène, qui concourent à la formation de la seconde molécule d'eau, s'unissaient à l'état libre et cédaient toute l'énergie résultant de leur combinaison au nitrile. C'est donc à ce moment que s'accomplit la principale variation d'énergie, et cette variation a pour effet de constituer des composés, tels que le cyanogène, comparables à des radicaux simples, et éminemment propres à entrer dans de nouvelles combinaisons directes.

J'ai déjà présenté, il y a bien longtemps, une remarque analogue pour les déshydrogénations successives qui transforment un carbure saturé, tel que l'éthane, en acétylène : la dernière perte d'hydrogène est celle qui correspond au gain d'énergie le plus considérable dans le radical composé.

6° Entre le premier nitrile et son homologue prochain, le nitrile acétique, l'écart des chaleurs de formation par les éléments surpasse de beaucoup la différence homologue ordinaire : + 6 à 7. Mais on s'en rapproche dès le troisième terme. De même, entre les nitriles benzoïque et toluique.

7° Les deux nitriles isomères, toluique et phénylacétique, diffèrent de 7^{Cal} : différence analogue à celle des chaleurs de formation des deux acides correspondants (3,7), quoique un peu plus forte.

8° Entre les nitriles acétique et benzoïque, l'écart est +33,5; c'est-à-dire sensiblement plus fort que la différence isologue entre les amides (+29,1), et surtout entre les acides (+25,5; *voir* p. 206).

2. *Nitriles des acides bibasiques à fonction simple.*

Nous possédons quatre mesures thermiques pour les nitriles des sels biammoniacaux et une mesure pour un imide, dérivé d'un sel monoammoniacal.

Acide, $2AzH^3 =$ Nitrile $+ 4H^2O$ solide.

	[1]. Tout solide.	C — A. Tout solide.
Nitrile oxalique (cyanogène)...	—[56,9 + S (1)]	—264,1 + S
» malonique.............	—(39,3 + S)	—285,0 + S
» succinique.............	—(40 + S)	—257,6 + S
» glutarique.............	»	—252,7 + S

1° La transformation du sel ammoniacal en nitrile répond à une absorption de chaleur très grande et qui, pour le nitrile oxalique, — ($56^{Cal},9 + S$), est plus que double du chiffre relatif au nitrile formique [—($21^{Cal},1 + S$)]. Ce premier terme est d'ailleurs, comme toujours, exceptionnel. Pour les nitriles malonique et succinique, on a respectivement —($40^{Cal} + S$) et —($39,3 + S$), chiffres supérieurs toutefois au double du chiffre observé avec le nitrile acétique.

2° L'absorption de chaleur s'effectue ici, comme pour les acides monobasiques, principalement dans la seconde phase de la déshydratation : la formation initiale de l'amide oxalique absorbant seulement — 3,7.

3° Entre la chaleur de formation par les éléments d'un acide bibasique et celle de son nitrile, il existe une différence comprise entre $253^{Cal} + S$ et $264^{Cal} + S$, en moyenne $258^{Cal} + S$, ou $\left(129^{Cal} + \frac{S}{2}\right)2$. C'est, à peu de chose près, le double de celle qui a été reconnue pour les acides monobasiques. Toutefois cette différence décroît, dans la série homologue, de 264 à 252,7.

4° D'après ces résultats, la chaleur mise en jeu dans la substitution demeure voisine du double de celle qui représente la différence entre la chaleur de formation de AzH^3 et celle de $2H^2O$, soit $121,4 \times 2$, ou 242,8.

En effet, la chaleur X_1, mise en jeu dans la transformation suivante,

$$\text{Acide} + 2AzH^3 = \text{Nitrile} + 4H^2O,$$

(1) Chaleur de solidification du nitrile.

possède la valeur que voici :

$$X_1 = C - A + 258 + S \text{; ou plus exactement } C - A \begin{cases} +264,1 + S \\ +252,7 + S \end{cases},$$

l'eau et l'ammoniaque étant liquides.

La transformation du système initial dans le système final répond à un dégagement de chaleur sensible pour le premier terme $(+21,3 + S)$; tandis que, pour le dernier, l'écart est réduit à $(+9,8 + S)$: il tend à diminuer, à mesure qu'on s'élève dans la série.

5° L'accroissement d'énergie du système est représenté, à l'état liquide, par la différence $242,8 - 104,8 = +138$ ou $+69,0 \times 2$; chiffre qui répond à la chaleur de formation de 2 molécules d'eau : ce qui confirme les considérations de Mécanique chimique développées tout à l'heure à l'occasion des nitriles monobasiques, spécialement en ce qui touche le rôle de radical du cyanogène.

6° La différence entre les chaleurs de formation des nitriles homologues, par les éléments, est 37,7 pour le nitrile succinique, soit $18,9 \times 2$: ce qui implique une valeur trop faible pour le premier terme, comme à l'ordinaire. Mais entre les nitriles glutarique, succinique et malonique, on retrouve des valeurs plus voisines de la normale : $+12,5$ et $+8,5$.

Examinons enfin l'imide succinique, seul dérivé monoammoniacal engendré avec perte de $2H^2O$, qui ait été étudié thermiquement, parmi les acides bibasiques normaux,

$$\text{Acide, } AzH^3 = \text{Imide} + 2H^2O \text{ solide},$$

		C — A
	Tout solide.	Tout solide.
Imide succinique....	—10,4	—119,3

Ces nombres sont fort voisins de ceux observés avec le nitrile acétique, corps formé en vertu d'une équation

similaire, et ils donnent lieu à des considérations analogues (p. 245).

Nous aurons occasion plus loin de comparer les résultats observés sur les amides ammoniacaux, avec ceux des amides dérivés des alcalis carbonés proprement dits et des acides-alcalis. Mais il convient d'étudier d'abord la formation même de ces divers alcalis.

§ 4. — Formation des amines ou alcalis organiques a fonction simple.

Les alcalis organiques sont les éthers de l'ammoniaque, formés par l'association de ces alcalis aux alcools (et aux aldéhydes)

$$AzH^3 + \text{alcool} = \text{alcali} + H^2O.$$

On peut les envisager comme engendrés par la substitution des radicaux alcooliques aux atomes d'hydrogène de l'ammoniaque

$$AzH^2R;\ AzHRR';\ AzRR'R'';$$

ou bien si l'on aime mieux, par la substitution de l'amide, à l'hydroxyle dans les alcools

$$CH^3.HO\ldots CH^3.AzH^2.$$

On va donner les observations thermiques qui ont été faites pour ces alcalis, en commençant par leurs chaleurs de formation, au moyen des alcools et des carbures d'hydrogène; puis on résumera leurs chaleurs de neutralisation, et l'on indiquera leurs relations isomériques.

(I) Formation des alcalis primaires.

1. *Formation par les alcools.*

Alcalis primaires (¹).

	Tous corps gazeux.	Tous corps liquides.	C — A Gaz.	C — A Liquides.	C — A Solides.
Dérivés d'alcools.					
Méthylamine $C H^5 Az$	+ 2,5	+ 7,4 env.	— 43,4	— 45 env.	»
Éthylamine $C^2 H^7 Az$	+ 6,5	+ 9,5	— 39,4	— 42,9	»
Amylamine $C^5 H^{13} Az$	+ 8,2	+ 13,2	— 37,3	— 39,2	»
Benzylamine $C^7 H^9 Az$	+ »	+ 13,6	»	— 38,8	»
Dérivés de phénols.					
Aniline $C^6 H^7 Az$	»	+ 4,7	»	— 45,7	»
Toluidine (*o*) $C^7 H^9 Az$	»	+ 2,0 + S	»	— 50,4 — S (²)	»
» (*m*) »	»	+ 2,4 + S	»	— 50,0 — S	»
» (*p*) »	»	+ 8,5 — S_1 (³)	»	»	— 43,9

(¹) Formation par les éléments. Alcalis primaires :

		Gaz.	Liquides.	Solides.
Méthylamine	$C + H^5 + Az$	+ 9,9	»	»
Diméthylamine	$C^2 + H^7 + Az$	+ 4,1	»	»
Tri-	$C^3 + H^9 + Az$	+ 1,4	+ 5,6	»
Éthylamine	$C^2 + H^7 + Az$	+ 20,4	+ 27,0	»
Di-	$C^4 + H^{11} + Az$	+ 32,3	+ 39,8	»
Tri-	$C^6 + H^{15} + Az$	+ 36,8	+ 45,0	»
Amylamine	$C^5 + H^{13} + Az$	+ 43,6	+ 52,4	»
Benzylamine	$C^7 + H^9 + Az$	— 6,0 env.	+ 2,0	»
Aniline	$C^6 + H^7 + Az$	— 19,8	— 11,2	»
Méthyl-	$C^7 + H^9 + Az$	»	— 3,4	»
Diméthyl-	$C^8 + H^{11} + Az$	»	— 8,9	»
Diéthylaniline	$C^{10} + H^{15} + Az$	»	+ 8,7	»
Toluidine (*o*)	$C^7 + H^9 + Az$	»	+ 5,9	»
» (*m*)	»	»	+ 5,1	»
» (*p*)	»	»	»	+ 11,8
Diphénylamine	$C^{12} + H^{11} + Az$	»	— 22,2	— 25,8
Tri-	$C^{18} + H^{15} + Az$	»	»	— 54,1

(²) S Chaleur de solidification du crésylol.

(³) S_1 chaleur de solidification de l'alcali.

Le Tableau complémentaire suivant répond aux états que voici, plus faciles à comparer avec ceux des amides simples et des amines des acides alcools.

Alcool liquide + AzH^3 gaz = Amine liquide + H^2O gaz;

Ethylamine...........	+ 3,0;
Amylamine...........	+ 6,7;
Benzylamine..........	+ 7,1.

On ne connaît point de mesures thermiques pour les alcalis dérivés des alcools secondaires ou tertiaires; ni pour les alcalis dérivés des alcools à molécule incomplète; ni pour les alcalis dérivés des alcools polyatomiques; ni pour les alcalis dérivés des aldéhydes, tels que la pyridine et analogues, etc.

1° La formation des alcalis au moyen des alcools et de l'ammoniaque, dans l'état gazeux, dégage de la chaleur. Ce dégagement paraît aller en croissant avec le poids moléculaire.

2° Les mêmes remarques s'appliquent à la formation dans l'état liquide, la chaleur dégagée étant même plus considérable : surtout à cause de la différence qui existe entre la chaleur de condensation de l'eau gazeuse (+10,9 à la température ordinaire) et celle de l'ammoniaque gazeuse (+4,4).

On remarquera que la benzylamine ne diffère guère thermiquement de l'amylamine, qui est, par rapport à elle, le plus voisin des alcalis forméniques étudiés, en raison du nombre de ses atomes de carbone.

3° La différence entre les chaleurs de formation par les éléments de l'alcali et de l'alcool générateur est voisine de -39^{Cal} dans l'état gazeux; de -42^{Cal} dans l'état liquide.

Ces chiffres surpassent notablement la différence entre la chaleur de formation de l'ammoniaque et de l'eau : soit $-45^{Cal},9$ pour l'état gazeux; $-52^{Cal},4$ pour l'état liquide.

C'est ce qu'indique d'ailleurs la valeur positive de la chaleur de formation des alcalis au moyen des alcools. De tels chiffres représentent la substitution de l'hydroxyle, HO, par l'amide, AzH^2, dans les alcools.

Cette substitution, d'ailleurs, absorbe une quantité de chaleur à peu près identique dans le cas des acides (p. 242) et dans le cas des alcools, malgré l'inversion du signe thermique des équations génératrices.

4° Comparons maintenant les alcalis dérivés des phénols. Pour l'état liquide, l'aniline fournit la valeur $+4,7$, et les trois toluidines, des valeurs fort voisines : ces chiffres représentent l'union du phénol et de l'ammoniaque avec séparation d'eau.

Il est digne d'intérêt que ces nombres soient moindres que ceux qui répondent aux alcalis dérivés des alcools proprement dits, quoique du même ordre de grandeur.

Il en résulte que la valeur C — A pour les alcalis dérivés des phénols est plus forte en grandeur absolue, que pour les alcalis dérivés des alcools. Mais une telle différence ne tient pas à la différence entre le radical phényle et le radical méthyle, générateurs de ces derniers alcools; car elle existe pareillement entre la toluidine et son isomère, la benzylamine.

On remarquera que les amides des acides étant formés avec une légère absorption de chaleur, et les amides des alcools proprement dits, avec un dégagement sensible, les amides des phénols sont intermédiaires. Ce résultat est conforme à l'analogie des phénols avec les acides. Le caractère alcalin des amides des phénols est également moins prononcé que celui des amides des alcools proprement dits, ainsi qu'il sera exposé tout à l'heure.

6° La formation des alcalis homologues, dans l'état gazeux, offre un écart de $+10,5$ entre la méthylamine et l'éthylamine; de $+23,2$ ou $7,7 \times 3$ entre l'éthylamine et l'amylamine.

La formule $5^{Cal} + 7,7\,n$ pourrait être adoptée comme valeur approchée de la chaleur de formation d'un alcali $C^nH^{2n+3}Az$, dans l'état gazeux.

Dans l'état liquide, on aurait : $10^{Cal} + 8,5n$.

Entre l'aniline et la toluidine (*o*), pour l'état liquide, la différence est +17,1; c'est-à-dire fort supérieure à la valeur homologue des alcalis d'alcools proprement dits. Un écart non moins grand existe d'ailleurs entre le phénol et le crésylol (o) : soit +19,5 (état solide).

8° La substitution isologue de CH^3 par C^6H^5, qui changerait l'éthylamine en benzylamine, absorberait -25^{Cal}; à peu près le même chiffre que pour les autres fonctions (*voir* p. 206). Mais ce chiffre serait fort différent, si l'on prenait les toluidines comme termes de comparaison, en raison de leur différence de structure.

9° Il n'existe aucun cas d'isomérie connu thermiquement dans la série des alcalis primaires, dérivés des alcools.

Parmi les alcalis primaires dérivés des phénols, les trois toluidines fournissent l'exemple d'une isomérie de position; mais elle paraît exercer peu d'influence, soit sur la chaleur de formation de ces alcalis, soit sur la valeur de substitution (C — A) de HO par AzH^2.

10° Entre la benzylamine, où la formation de l'alcali s'opère aux dépens du noyau méthylique, envisagé comme branche latérale, et les toluidines, où la formation de l'alcali s'opère aux dépens du noyau central benzénique

```
H      CH²AzH²            H      CH³
 \    /                    \    /
  C—C                       C—C
 //   \\                   //   \\
HC     CH                 HC     C—AzH²
 \    /                    \    /
  C=C                       C=C
 /    \                    /    \
H      H                  H      H
```

Benzylamine. Toluidine (o).

il existe une différence de constitution très notable. Cependant les chaleurs de formation de ces isomères par les éléments sont à peu près les mêmes; sauf un petit excès pour les toluidines.

Comme on observe, au contraire, une inégalité de 12^{Cal} à 15^{Cal} entre l'alcool benzylique et les crésols isomères, on voit que cette différence s'est effacée en grande partie, au moment de la constitution des alcalis primaires qui dérivent de ces alcools.

Examinons encore la formation des alcalis depuis les carbures d'hydrogène, par substitution et par addition.

2. *Formation des alcalis par substitution des carbures d'hydrogène.*

L'ammoniaque se substitue à l'hydrogène, à volumes égaux, ce qui constitue la réaction réelle

[1] $$C^nH^{2p-2}(H) + AzH^3 = C^nH^{2p-2}(AzH^2) + H^2.$$

On peut dire encore que l'amide AzH^2 se substitue à l'hydrogène H, ce qui répond à l'équation symbolique

$$C^nH^{2p-1}(H) + AzH^2 = C^nH^{2p-1}(AzH)^2 + H.$$

Ces réactions sont, au fond, les mêmes que celles qui donnent naissance aux alcalis au moyen des alcools; ceux-ci dérivant des mêmes carbures par substitution réelle de H^2O à H^2, ou par substitution symbolique de HO à H. Il suffit donc, en principe, de faire la somme des deux réactions. Toutefois, il n'est pas sans fruit d'envisager la réaction en elle-même, d'une façon directe :

$$AzH^3 + C^nH^{2p} = C^nH^{2p-2}(AzH^3) + H^2.$$

Alcalis primaires formés par les carbures d'hydrogène substitués.

	Équation [1].		C — A	
	Tous corps gazeux.	Carbure et alcali liquides.	gazeux.	liquides.
CH^5Az	—21,2	»	—9,0	»
C^2H^7Az	—15,1	»	—2,9	»
$C^5H^{13}Az$	—11,1 env.	»	+1,1 env.	»
C^6H^7Az	—20,7	—23,7	—8,5	—7,1
C^7H^9Az benzylamine.	—12,8 env.	—16,9	—0,6 env.	—0,3
» toluidine *o*..	»	—13,0	»	+3,6
» » *m*.	»	—13,8	»	+2,8
» » *p*..	»	— 7,1 — S (¹)	»	+9,5—S

1° La chaleur mise en jeu dans la réaction réelle est toujours négative. Sa valeur absolue décroît avec le nombre des atomes de carbone. Elle diffère sensiblement pour la benzylamine, comparée aux toluidines. Les trois toluidines ont des valeurs voisines.

2° La valeur de substitution C — A est d'abord négative; mais elle va en décroissant jusqu'à changer de signe, quand le nombre des atomes de carbone s'accroît. Elle est positive et à peu près la même pour les trois toluidines isomères, mais à peu près nulle pour la benzylamine.

Il faudrait des données plus nombreuses, si l'on voulait préciser davantage ces conclusions.

3. *Formation des alcalis par addition.*

L'ammoniaque s'ajoute à un carbure incomplet

$$C^nH^{2p}(-) + AzH^3 = C^nH^{2p}(AzH^3).$$

La valeur thermique de cette réaction est la même, en principe, que la somme des deux valeurs suivantes :

$$\left\{\begin{array}{l}\text{Carbure} + H^2O = \text{Alcool}\\ \text{Alcool} + AzH^3 = \text{Alcali} + H^2O;\end{array}\right.$$

mais il paraît utile de l'envisager directement.

(¹) S chaleur de solidification de l'alcali.

On n'en connaît la valeur que pour deux exemples :

$C^2H^4 + AzH^3 = C^2H^7\ Az$: tous gaz +22,8,
$C^5H^{10} + AzH^3 = C^5H^{13}Az$: tous gaz +24,1; tous liquides +23,3.

Ces valeurs sont fort voisines.

II. — Formation des alcalis secondaires et tertiaires.

Alcali primaire + alcool = Alcali secondaire + H^2O.

	Tous corps	
	gazeux.	liquides.
Dérivés des alcools :		
Diméthylamine C^4H^7Az..........	+ 1,0	»
Diéthylamine $C^8H^{11}Az$...........	+10,2	+11,9
Dérivés des phénols et des alcools :		
Méthylaniline C^7H^9Az...........	»	+15,1
Dérivés des phénols seuls :		
Diphénylamine $C^2H^{11}Az$.........	»	+23,5

Alcali secondaire + alcool = alcali tertiaire + H^2O.

	Tous corps	
	gazeux.	liquides.
Dérivés des alcools :		
Triméthylamine C^3H^9Az......	+2,1	»
Triéthylamine $C^6H^{15}Az$......	+2,8	+4,3
Dérivés des phénols et alcools :		
Diméthylamine $C^8H^{11}Az$......	»	+1,8
Dérivés des phénols seuls :		
Triphénylamine $C^{18}H^{15}Az$....	»	+2,3 + S

D'après ces nombres, à l'état gazeux :

La formation de la méthylamine par l'ammoniaque dégagerait..............................	+ 2,5
» de la diméthylamine par la méthylamine .	— 1,0
» de la triméthylamine par la diméthylamine..............................	+ 2,1

Ces nombres sont fort voisins et il suffirait d'admettre de légères erreurs d'expériences pour les identifier.

Avec les alcalis éthyliques, les écarts sont plus grands.

	État gazeux.	État liquide.
La formation du premier alcali......	+ 6,5	+ 9,5
» du deuxième alcali depuis le premier......	+10,2	+11,9
» du troisième alcali depuis le second.......	+ 2,8	+ 4,3

En outre, ces nombres s'écartent sensiblement des résultats observés avec les alcalis méthyliques.

Avec les alcalis phényliques :

La formation du premier alcali pour l'état liquide......	+ 4,7
» de la diphénylamine depuis le premier...	+23,5
» de la triphénylamine depuis le deuxième (état solide)........................	+ 5,0

Il y a des écarts considérables.

Soient enfin les méthylanilines, en commençant par l'aniline qui répond à	+ 4,7
La méthylaniline, depuis l'aniline, donne..............	+15,1
La diméthylaniline, depuis la méthylaniline	+ 1,8

Ces divergences font suspecter des erreurs sur la pureté des produits qui ont servi à mesurer les chaleurs de combustion.

On retrouve ces divergences, en comparant simplement les différences de chaleur de formation depuis les éléments des corps de chaque série. En effet :

Entre la méthylamine et la diméthylamine gazeuses, la différence est..................................	— 5,8
Entre la diméthylamine et la triméthylamine gazeuses la différence est................................	— 2,7
Entre l'éthylamine et la diéthylamine gazeuses.......	+10,9
» la diéthylamine et la triéthylamine gazeuses...	+14,5
» l'aniline et la méthylaniline liquides...........	— 7,8
» la méthylaniline et la diméthylaniline liquides..	— 5,4
» l'aniline et la diéthylaniline liquides..........	+19,9
» l'aniline et la diphénylamine liquides.........	—14,6
» diphénylamine et la triphénylamine solides....	—28,3

Ce sujet réclame de nouvelles recherches, avant

qu'il soit possible d'en tirer des conséquences certaines.

§ 5. — FORMATION DES SELS DES ALCALIS ORGANIQUES.

Les alcalis organiques forment des sels, en s'unissant aux acides et ces sels sont engendrés par simple addition, de même que les sels ammoniacaux; à l'exception des sels des bases du quatrième ordre, analogues à l'hydrate de potasse.

La chaleur de formation de ces sels, examinée dans l'*état solide,* c'est-à-dire indépendamment de l'eau jouant le rôle de dissolvant, n'a été l'objet que d'un petit nombre d'expériences, résumées dans ce Recueil, t. V, p. 206. Rappelons-en les conclusions : Les alcalis dérivés des alcools proprement dits, éthylamine, triméthylamine, amylamine, benzylamine, auxquels il faut ajouter la pipéridine et la guanidine, fournissent des sels solides, avec des dégagements de chaleur comparables aux sels ammoniacaux, pour un même état des composants. Au contraire, l'aniline donne des valeurs plus faibles de 5^{Cal} à 6^{Cal} pour les chlorhydrate, azotate, sulfate, benzoate.

A défaut de renseignements plus étendus, on va réunir les *chaleurs de neutralisation* des *sels dissous,* formés par les alcalis *dissous* et les acides *dissous*, malgré l'imperfection de ce mode de comparaison (ce Recueil, t. V, p. 145).

1° Les alcalis primaires, *dérivés des alcools proprement dits* (méthylamine, éthylamine, propylamine, allylamine, butylamine, amylamine), à l'état dissous, fournissent avec l'acide chlorhydrique étendu des valeurs de N voisines de celle relative à l'ammoniaque (+12,5). Elles sont comprises entre +13,0 et +13,9, et elles semblent croître faiblement avec les poids moléculaires. De même la benzylamine dissoute fournit (+12,9).

L'acide acétique, $C^2H^4O^2$, donne avec ces divers alcalis un nombre inférieur de 0,3 environ à la chaleur de neutralisation des mêmes alcalis par l'acide chlorhydrique; tandis que l'acide sulfurique (sel neutre) produit un

nombre supérieur de 2^{Cal} pour chaque équivalent de base. L'acide carbonique dissous donne, au contraire, avec ces bases un nombre inférieur au chlorhydrate de 4^{Cal}, pour le bicarbonate, et de 5^{Cal} environ pour chaque équivalent de base dans le carbonate neutre. Ce dernier chiffre est d'ailleurs variable avec la dilution, en raison de la dissociation.

Dans tous les cas, ces nombres sont du même ordre de grandeur que pour l'ammoniaque dissoute, unie aux mêmes acides.

2° Les alcalis primaires *dérivés des phénols* (aniline, toluidine [*p*]) donnent des valeurs notablement plus faibles que les précédentes : soit avec l'acide chlorhydrique dissous : $+7^{Cal},4$ pour l'aniline; $+7^{Cal},6$ pour la toluidine.

L'aniline dissoute développe avec :

$\frac{1}{2}SO^4H^2$ dissous...............	$+9^{Cal},2$
Soit un excès de...............	$+1^{Cal},5$

par rapport à HCl.

Avec $C^2H^4O^2$ et $C^7H^6O^2$ dissous, l'aniline produit une quantité de chaleur variable suivant la dissociation, laquelle est beaucoup plus prononcée pour cette base que pour les amines des alcools proprement dits. Par exemple, on obtient :

Avec l'acide acétique dissous......	$+3^{Cal},8$
Et avec l'acide benzoïque dissous..	$+5^{Cal},0$

pour une certaine dilution, etc.

D'après les chiffres précédents, la différence entre l'ammoniaque et l'aniline, unies à l'acide chlorhydrique et pour l'état dissous, est de $+5^{Cal}$ environ; c'est-à-dire sensiblement la même que pour l'état anhydre.

Ces faits accusent, comme il a été dit, le caractère électronégatif du radical phényle, C^6H^5, substitué soit à l'hydrogène, soit au méthyle et analogues.

La question est d'un grand intérêt pour la Mécanique chimique et je vais essayer de la préciser, en remontant plus haut. On a vu que la formation des phénates alcalins anhydres surpasse celle des alcoolates correspondants, rapportés au même état physique, de 8^{Cal} à 10^{Cal} (ce Recueil, t. V, p. 193). Dans l'état dissous, l'écart entre les phénates et les alcoolates correspondants est de 8^{Cal} environ. Un tel écart représente la différence entre la fonction acide des phénols et des alcools.

Si nous combinons maintenant l'ammoniaque, d'une part, avec les alcools proprement dits et, d'autre part, avec les phénols, cette union ne produira aucun effet thermique appréciable pour les alcools, dans l'état dissous. Au contraire, la formation du phénate d'ammoniaque dissous dégage une certaine quantité de chaleur : $+ 2^{Cal},0$ par une certaine dilution. Cette quantité varie en raison de la dissociation du sel, et ne représente pas, dès lors, la totalité de la chaleur de neutralisation du sel ammoniacal, qui demeure réellement formé au sein des liqueurs.

Si maintenant nous supposons le composé ammoniacal transformé en alcali, avec perte de H^2O, on conçoit qu'une portion de l'énergie correspondante à cette dernière réaction, depuis l'alcool et l'ammoniaque libre, ait été dépensée à l'avance dans la formation des sels, qui précèdent les alcalis phénoliques ; tandis qu'elle ne l'a pas été pour les alcalis des alcools proprement dits.

Cette déperdition serait représentée par 5^{Cal} ou 6^{Cal} pour l'état dissous, et par une valeur analogue, pour l'état anhydre. Or ce chiffre, dans l'état dissous, répond à la différence $8,2 - 2,0 = 6,0$ entre la chaleur de formation des phénates de potasse et d'ammoniaque, comparée à la différence sensiblement nulle des alcoolates proprement dits de ces deux bases, toujours dans l'état dissous. Ceci posé, observons que la déperdition ou différence, évaluée à 5^{Cal} ou 6^{Cal}, est sensiblement la différence entre la chaleur de neutralisation par les acides

de l'éthylamine, et celle de l'aniline et congénères (13,2 — 7,4 = 4,8).

Tel est, je le répète, l'écart qui résulte de la différence entre la formation acide des phénols et celle des alcools. Une première saturation interne a lieu entre le phénol et l'ammoniaque et elle diminue d'autant l'énergie basique dans l'alcali résultant.

3° La substitution dans les alcalis d'un radical négatif simple, tel que le chlore, tend pareillement à diminuer les valeurs de N, quoique l'écart soit plus faible. En effet, M. Louguinine a trouvé pour

Aniline chlorée (o) dissoute et HCl dissous...........	+ 6,3
Aniline chlorée (m) »	+ 6,6
Aniline chlorée (p) »	+ 7,2

La substitution de AzO^2 à H affaiblit davantage la valeur de N. En effet, l'aniline nitrée (p) dissoute et l'acide chlorhydrique, HCl dissous, développent seulement $+1^{Cal},8$, en formant un chlorhydrate dissous.

4° Les alcalis secondaires et tertiaires offrent des valeurs de N décroissantes; tandis que N se relève pour le quatrième alcali oxygéné. C'est ce que montre le Tableau suivant :

	HCl.	$\frac{1}{2}SO^4H^2$.	$C^2H^4O^2$.	CO^2.
Méthylamine dissoute + HCl dissous.	+13,05	»	»	+9,0
Diméthylamine dissoute + HCl dissous....................	+11,6	»	»	+7,9
Triméthylamine....................	+ 8,9	+10,9	+ 8,3	+4,4
Hydrate de tétraméthylamine.......	+13,7	+15,5	»	»
Éthylamine dissoute + HCl dissous.	+13,2	+15,2	+12,9	»
Diéthylamine....................	+12,4	»	»	»
Triéthylamine....................	+ 9,6	+10,2	»	»
Propylamine....................	+13,8	»	»	»
Dipropylamine....................	+13,5	»	»	»
Butylamine (iso)....................	+14,0	»	»	»
Dibutylamine....................	+13,2	»	»	»
Aniline....................	+ 7,4	+ 9,2	+3,8	varie; nul?
Méthylaniline....................	+6,9+D(1)	+8,1+D	»	»
Diméthylaniline....................	+6,8+D	+7,6+D	»	»

(1) D, Chaleur de dissolution de la base liquide.

5° Cependant il ne faudrait pas se hâter de conclure à l'inégalité absolue de force des bases secondaires et tertiaires, par rapport aux bases primaires. En effet, leur chaleur de combinaison se relève pour l'état solide. Le chlorhydrate de triméthylamine fournit une valeur $+39^{Cal},8$; voisine du chlorhydrate d'ammoniaque (+42). Les trois éthylamines donnent même des valeurs un peu plus fortes et voisines entre elles (+45,7; +47,0; +45,4 respectivement).

Ces circonstances sont attribuables à l'existence dans les dissolutions de certains hydrates secondaires; hydrates de mieux en mieux caractérisés par leurs valeurs thermiques, à mesure que l'on passe des bases primaires aux bases secondaires et tertiaires. Celles-ci forment ainsi la transition jusqu'à la base du quatrième ordre (*voir* ce Recueil, 5e série, t. XXIII, p. 246). L'existence de ces hydrates, inégalement dissociés, donne lieu à des équilibres spéciaux, qui se traduisent par le partage des acides entre les diverses bases mises en leur présence; partage réglé précisément par la présence et par le degré inégal de dissociation des hydrates alcalins. Ce n'est pas ici le lieu d'aborder cette discussion; il suffira de rappeler que je l'ai signalée en principe. Elle exigerait d'ailleurs tout un système d'expériences nouvelles, pour mieux définir ces hydrates et en mesurer la dissociation.

6° La pipéridine, $C^5H^{11}Az$, base secondaire d'un caractère particulier, fournit aussi pour l'état solide du chlorhydrate une valeur voisine de $+46^{Cal}$, la chaleur de neutralisation N, pour l'état dissous, en présence de l'acide chlorhydrique dissous, étant +13,3.

Ces valeurs sont voisines de celles des bases secondaires, dérivées des alcools. La pipéridine offre, en outre, une tendance analogue à former des hydrates. Il y aura lieu d'étudier de plus près cette base et celles qui appartiennent à la même famille.

7° La pyridine, C^5H^5Az, base tertiaire, qui dériverait d'un aldéhyde (ou d'un phénol?), donne à l'état dissous,

avec HCl étendu, la valeur de N suivante, $+5^{Cal},1$; avec $\frac{1}{2}SO^4H^2$: $+7^{Cal},1$.

La quinoléine, autre base tertiaire analogue, développe avec HCl étendu : $+6^{Cal},8+D$ (D, chaleur de dissolution de la base liquide).

Ces résultats concordent avec le caractère électronégatif plus prononcé du noyau générateur de ces bases, précisément comme dans le cas de l'aniline. Mais ils sont trop isolés pour nous autoriser à en tirer des conclusions plus précises. Les observations présentées ici ne peuvent être regardées que comme de simples amorces, pour des études thermochimiques plus approfondies.

8° Les diamines ou alcalis diazotés, dérivés d'alcools bivalents, bases également bivalentes, méritent également une étude spéciale. Voici les seules données thermiques connues : elles sont relatives à la valeur de N pour l'état dissous et dues à MM. Colson et Leo Vignon.

Éthylènediamine, $C^2H^8Az^2$ d.	+ HCl diss.	$+12^{Cal},5$	
»	» + 2HCl diss.	$+23^{Cal},5$ ou $11,7\times2$	

		(o)	(m)	(p)
Phénylènediamine $C^6H^8Az^2$	+ HCl d..	+ 7,0	+ 7,0	+ 8,8
»	» + 2HCl d..	+ 10,1	+ 11,7	+ 14,7

Chacune de ces bases offre deux degrés de saturation successifs, le second fournissant un peu moins de chaleur que le premier.

Les nombres relatifs à l'éthylènediamine sont voisins de ceux de l'ammoniaque et de l'éthylamine, quoique un peu plus faibles.

Les phénylènediamines fournissent de même des valeurs voisines de l'aniline, et ces valeurs sont inférieures pareillement de 5^{Cal} environ à celles des bases primaires monoéthylées : ce qui est d'accord avec les considérations développées plus haut.

Observons enfin que les chaleurs de neutralisation sont voisines pour les trois phénylènediamines, avec un certain avantage en faveur de l'isomère para.



Tous ces résultats devront être contrôlés, en les rapportant à l'état anhydre des corps réagissants.

9° La nicotine, $C^{10}H^{14}Az^2$, base regardée comme une diamine tertiaire, a fourni pour l'état dissous :

+ HCl diss. + 8,0	+ $\frac{1}{2}SO^4H^2$ diss. + 9,5
+ 2HCl diss. + 11,5	+ SO^4H^2 diss. + 13,5

Ces valeurs la rapprochent des dérivés benzéniques, ou plutôt pyridiques.

§ 6. — Formation des alcalamides.

Les alcalis organiques s'unissent aux acides pour former des sels comparables aux sels ammoniacaux, et ces sels peuvent également perdre les éléments de l'eau et constituer des amides spéciaux, ou alcalamides ; et même des nitriles (carbylamines).

Les seuls alcalamides, dérivés d'alcalis à fonction simple qui aient été l'objet de mesures thermiques, sont les dérivés de l'aniline, ou anilides. On connaît aussi les dérivés de divers acides-alcalis ; on en parlera plus loin.

Pour plus de clarté, je rappellerai d'abord que l'aniline est un alcali plus faible que l'ammoniaque et ses dérivés méthylés ou éthylés. C'est ce que montrent les expériences thermiques. La chaleur dégagée est inférieure de 5^{Cal} pour l'acide chlorhydrique, de 7^{Cal} à 8^{Cal} pour les acides acétique et benzoïque, etc. ; circonstance qui tient, ainsi que je l'ai expliqué, à ce que l'aniline dérive du phénol, composé intermédiaire entre les acides et les alcools : c'est ce qu'on exprime aussi par la substitution d'un radical électronégatif, le phényle, C^6H^5, à l'hydrogène, H, ou au méthyle, CH^3.

Ces différences jouent un rôle essentiel dans la stabilité relative des anilides.

Soient donc les chaleurs de formation d'un certain nombre d'anilides, en tant que produites par la réaction

de l'acide et de la base, avec séparation d'eau.

$$[1] \qquad \text{Acide} + C^6H^7Az = \text{Anilide} + H^2O.$$

Pour effectuer une comparaison rigoureuse, il serait nécessaire de prendre comme point de départ les sels aniliques tout formés. Mais ces sels sont peu stables et les données thermiques nécessaires n'ont été mesurées que pour un seul sel d'acide organique, le benzoate.

Dès lors, nous calculerons seulement la différence C—A entre la chaleur de formation par les éléments de l'anilide, C, et celle de l'acide, A. Pour passer de là à l'équation [1], il suffira d'ajouter à C — A, différence entre la chaleur de formation par les éléments de l'aniline, C^6H^7Az, gazeuse (— 19,8) ou liquide (—11,2), et la chaleur de formation correspondante de l'eau, H^2O, gazeuse (+ 58,1) ou liquide (+ 69,0) : on obtiendra ainsi la formation des anilides, calculée depuis l'acide et la base.

On aura, par exemple, l'aniline et l'eau supposées gazeuses,

$$X = C - A + 77,9.$$

L'aniline et l'eau supposées liquides,

$$X_1 = C - A + 80,2.$$

Formation des anilides solides.

	Formation par les éléments.	C — A (état solide).
Anilide formique C^7H^7AzO......	+ 40,2	—63,8
Anilide acétique C^8H^9AzO.......	+ 54,1	—65,6
Anilide propionique C^9H^8AzO ...	+ 60,2	—[62,3 + S[1]]
Anilide butyrique $C^{10}H^{13}AzO$....	+ 68,2	—[60,6 + S]
Anilide laurique $C^{18}H^{29}AzO$	+119,5	—68,3
Anilide myristique $C^{20}H^{33}AzO$ ...	+133,5	—66,8
Anilide palmitique $C^{22}H^{37}AzO$ ...	+146,2	—67,8
Anilide benzoïque $C^{13}H^{11}AzO$....	+ 29,1	—65,1

(1) S, chaleur de solidification de l'acide.

1° La différence entre les deux chaleurs de formation est représentée, de même que pour les amides, par un nombre à peu près constant : en moyenne +66,4, au lieu de $+42^{Cal}$ pour les amides;

2° Ce nombre est inférieur de 12^{Cal} à la différence +78 des chaleurs de formation de l'aniline et de l'eau, rapportées à un même état gazeux; il est inférieur à cette même différence d'une quantité voisine, 14^{Cal}, pour l'état liquide.

La formation des anilides, en vertu de l'équation [1], répond donc à un dégagement de chaleur notable; tandis que la formation similaire des amides répondait à un phénomène thermique faible ou presque nul (p. 242);

3° Observons encore que la formation du benzoate d'ammoniaque cristallisé

$$\text{Acide solide} + AzH^3 \text{ gaz} = \text{sel solide}$$

répond à un dégagement de $+17^{Cal},3$ et la formation du benzamide et de l'eau, en vertu des mêmes composants, répond à $+14^{Cal},3$, valeur inférieure à la précédente.

Or la formation semblable du benzoate d'aniline cristallisé répond seulement à $+11^{Cal},3$; celle du benzanilide et de l'eau développant $+12^{Cal}$, c'est-à-dire sensiblement la même valeur.

Il résulte de ces nombres que la formation des anilides devra être plus facile à réaliser que celle des amides des mêmes acides, toutes choses égales d'ailleurs.

4° Les anilides homologues diffèrent à peu près de la même quantité que les acides correspondants, et la même relation approchée s'observe pour les amides. Ces relations sont une conséquence de la constance approchée de la valeur de transformation, C — A.

La même observation s'applique à la différence des chaleurs de formation depuis les éléments entre l'amide et l'anilide benzoïque, etc. Cette différence entre la chaleur de formation de l'amide et de l'anilide du même acide

est en moyenne de $+24^{Cal}$, d'après ce qui précède. C'est d'ailleurs le nombre approché qui répond à la substitution de H par C^6H^5 dans la plupart des fonctions (p. 206).

5° Il en résulte que, si l'on compare un amide isomérique avec un anilide, par suite de la compensation des formules des acides combinés aux deux alcalis respectifs, l'amide et l'anilide devraient avoir à peu près la même chaleur de formation. Cependant le benzamide offre la valeur $+49,3$ et le formanilide $+40^{Cal},2$.

Mais cet écart tient sans doute à l'anomalie propre à l'acide formique, premier terme de la série, anomalie que j'ai déjà signalée à plus d'une reprise.

§ 7. — Amides et amines des acides alcools.

I. — Notions générales.

Soit un acide alcool; il peut s'unir à l'ammoniaque avec élimination d'eau, en formant deux composés isomères, doués de fonction différente, selon que la réaction a lieu aux dépens de la fonction acide : ce qui fournit un amide, doué des propriétés alcooliques; ou bien aux dépens de la fonction alcoolique : ce qui fournit un amine, douée simultanément des propriétés acides.

Traçons rapidement le Tableau théorique de la formation de ces deux composés isomères et de leurs dérivés, en admettant que les deux fonctions se rapportent à deux atomes différents de carbone :

$CO.OH$ | $CH^2.OH$	$+AzH^3-H^2O.$	$CO.AzH^2$ | $CH^2.OH$	$CO.OH$ | $CH^2.AzH^2$
Acide glycolique		Amide-alcool.	Amine-acide.

L'amide et l'amine, à leur tour, peuvent, en principe, perdre une molécule d'eau pour engendrer : l'un, un nitrile alcool; l'autre, un nouvel alcali, privé de la pro-

priété acide et comparable à un anhydride :

$$\underbrace{\begin{array}{l} C - Az''' \\ | \\ CH^2.OH \end{array}}_{\text{Nitrile.}} \qquad \underbrace{\begin{array}{l} CO \\ \| \\ CH.AzH^2 \end{array}}_{\text{Alcali.}}$$

La perte d'une dernière molécule d'eau doit être conçue comme possible, avec formation d'un composé, analogue au pyrrol (?)

$$\begin{array}{l} C \\ \| \\ CH \end{array}\!\!\begin{array}{l} \diagdown\!\!\diagdown \\ \diagup \end{array}\!Az$$

Ce n'est pas tout : nous pouvons concevoir l'union d'une seconde molécule d'ammoniaque, substituée soit dans la fonction alcoolique de l'amide, soit dans la fonction acide de l'alcali : ce qui engendre un seul et même composé

$$\begin{array}{l} CO.AzH^2 \\ | \\ CH^2.AzH^2. \end{array}$$

Ce composé, en perdant une molécule d'eau, produira un nouveau dérivé

$$\begin{array}{l} C.AzH^2 \\ ||| \\ C.AzH^2. \end{array}$$

Enfin, le dernier composé constitue une molécule incomplète, susceptible de fixer, en principe, une molécule quelconque d'un corps simple ou composé, et spécialement une molécule d'ammoniaque, ce qui produira un alcali triazoté :

$$\begin{array}{l} CH.AzH^2 \\ \| \\ C.AzH^2.AzH^2. \end{array}$$

On pourrait entrer dans beaucoup plus de détails sur ces dérivés. Mais on se bornera à ce qui précède. Cet exposé était d'ailleurs indispensable pour comprendre la formation thermique des dérivés des acides-alcools. Les détails sur leurs composés spéciaux seront donnés à mesure.

Nous avons admis, dans les formules précédentes, que

les deux fonctions se rapportaient à deux atomes de carbone différents, formant les deux extrémités de la chaîne. Mais on conçoit encore que l'une des fonctions se rapporte à un atome de carbone intermédiaire, dans un composé renfermant trois atomes de carbone ou davantage, ce qui pourra produire des alcools secondaires, etc.

On conçoit aussi que les deux fonctions soient cumulées sur un même atome de carbone

$$\begin{array}{l}CO.OH\\ \mid\\ H\end{array}$$

ce qui est le cas du premier terme de la série, l'acide carbonique, et ce qui engendre l'urée et ses nombreux dérivés, les uréides. Cet ordre spécial de composés joue un rôle capital dans l'économie de la nutrition animale. Il a été étudié dans un grand et important travail de M. Matignon, publié dans le présent Recueil (6e série, t. XXVIII, p. 289 et 498). Comme je n'aurais autre chose à faire que d'en reproduire ici les résultats et les conclusions, je crois préférable d'y renvoyer le lecteur : il y verra quelle importance les faits et les considérations thermochimiques présentent pour les questions les plus générales de la Chimie organique.

II. — Amines des acides-alcools. — Acides monobasiques et monoalcooliques.

Ces amines dérivent d'acides renfermant trois atomes d'oxygène :

[1] $$\text{Acide-alcool} + AzH^3 = \text{Amine} + H^2O;$$

on les désignera comme les amines de ces acides, conformément à la nomenclature des alcalis alcooliques. Ainsi la glycolamine dérive de l'acide glycolique, comme le montre la formule

$$\begin{array}{l}CO.OH\\ \mid\\ CH.AzH^2\end{array}$$

donnée plus haut.

Cependant on les rattache souvent à des acides monobasiques à fonction simple, renfermant deux atomes d'oxygène, par substitution de AzH^2 à H; le corps précédent étant appelé, par exemple, *acide amido-acétique*. Cette nomenclature indique moins clairement la génération et la fonction des corps ainsi que celles des dérivés.

Dans le Tableau suivant (1), la première colonne de chiffres répond à l'équation [1], acide et amine solides, eau et AzH^3 gazeux. Dans la seconde colonne, C — A représentera la différence des chaleurs de formation par les éléments de l'acide-alcool et de son amine, pris sous un même état; c'est-à-dire la substitution de OH alcoolique par AzH^2, similaire de la formation des alcalis par les alcools.

		[1]. Acide et amine solides, AzH^3 gaz.		
		Eau gaz.	Eau sol.	C — A.
Glycolamine	$C^2H^5AzO^2$ sol.	+11,8	+24,1	—34,1
Alanine	$C^3H^7AzO^2$ sol.	+14,6	+26,9 env.	—31,3 env.
Leucine	$C^6H^{13}AzO^2$ sol.	+15,3	+27,6 env.	—30,6 env.

1° Les valeurs contenues dans la colonne [1] sont toutes plus fortes que celles relatives à la formation similaire des amides (p. 242).

La formation similaire des amines alcooliques simples ne peut pas être évaluée rigoureusement, à cause de l'état liquide des alcools et des alcalis dérivés; mais on a vu qu'elle donne des nombres voisins de ceux des amides et, par conséquent, plus faibles que ceux des amines des acides-alcools.

2° Réciproquement, la différence C — A est plus faible en valeur absolue, de près de 10^{Cal}, pour les amines des

(1)

$C^2 + H^5 + Az + O^2$ (glycolamine) sol.......	+126,2
$C^3 + H^7 + Az + O^2$ (alanine) sol...........	+136,1
$C^6 + H^{13} + Az + O^2$ (leucine) sol...........	+158,4
$C^2 + H^7 + Az + S + O^3$ (taurine) sol.......	+188,5
$C^9 + H^{11} + Az + O^3$ (tyrosine)..............	+157,0
$C^3 + H^7 + Az + O^2$ (sarcosine).............	+127,7

acides-alcools que pour les amides; elle est plus faible de 7^{Cal} à 8^{Cal} que pour les amines alcooliques.

3° De là résulte une conséquence importante, à savoir que l'union de l'ammoniaque avec un acide-alcool, pour constituer une amine, donne lieu à une première déperdition d'énergie ; une sorte de saturation interne, entre les fonctions antagonistes, s'effectuant lors de la réunion des deux molécules acide et ammoniacale.

C'est le résultat auquel nous étions déjà arrivés dans l'étude de la formation des alcalis dérivés des phénols; il s'accentue ici davantage, en même temps que le caractère acide de la molécule carbonée génératrice.

4° C'est ce qui est également confirmé par la mesure des chaleurs de neutralisation au moyen des acides, lesquelles sont bien plus faibles pour les amines acides que pour les amines ammoniacales. En effet, on a trouvé la valeur de N avec l'acide chlorhydrique étendu, tous les corps étant dissous,

Glycolamine....................	+1,0	au lieu de $+13^{Cal},0$
Alanine........................	+0,9	
Oxybenzamine, $C^7H^7AzO^2$ (méta).	+2,75	

L'écart observé ici, comme dans les cas des phénylamines, répond à l'accroissement en valeur absolue de C — A.

5° Mais si le caractère alcalin de l'ammoniaque est atténué à ce point dans les amines-acides; par une conséquence inévitable, il doit en être de même du caractère acide de ces mêmes composés à fonction complexe. En effet, tandis que les acides générateurs $C^nH^{2p}O^3$ fournissent, à l'état dissous, des chaleurs de neutralisation par NaOH, presque identiques à celle des acides $C^nH^{2p}O^2$; et à l'état solide, des valeurs un peu plus fortes (ce Recueil, t. V, p. 156); au contraire, les amines acides, ou acides amidés, en s'unissant à la soude dissoute, développent des quantités de chaleur bien plus faibles,

$C^2H^3AzO^2$ diss. avec NaOH diss......	+3,0
$C^3H^7AzO^2$ diss. »	+2,9

Les oxybenzamines (acides amidobenzoïques) produisent cependant plus de chaleur que les précédentes dans leur neutralisation :

$C^7H^7AzO^2$ diss.	(o.)	$+$ NaOH diss.	$+10,5$
»	(m.)	»	$+9,3$
»	(p.)	»	$+12,2$

ces valeurs étant voisines pour les trois isomères.

Mais il s'agit ici d'un dérivé phénylé ; or ce radical apporte une tendance électronégative propre, ainsi qu'il a été dit précédemment, et cette tendance se traduit par un accroissement de la chaleur de neutralisation.

6° Les résultats que je viens d'énoncer se rapportent à l'état dissous. Pour plus de rigueur, il conviendrait d'éliminer l'influence du dissolvant, c'est-à-dire de mesurer la chaleur de formation de ces divers sels sous forme solide, et de la comparer à celle des sels normaux. Ces mesures confirmeraient sans doute les inductions précédentes.

Les seuls cas où elles aient été exécutées sont les amidobenzoates de sodium ; on a trouvé pour ces composés :

			Cal
»	»	(o.)	$+16,9$,
»	»	(m.)	$+15,8$,
»	»	(p.)	$+15,9$,

Ces trois valeurs sont voisines, comme toujours, pour les trois isomères de position et elles sont sensiblement inférieures à celles qui caractérisent le benzoate : $+17,5$, et l'oxybenzoate (o.) : $+19,7$.

Comme il s'agit ici de composés dont le caractère électronégatif a été renforcé par la présence du radical phényle, nous sommes autorisés à admettre que l'écart, par rapport aux sels des acides normaux, serait sans doute plus grand pour les amines-acides de la série forménique.

7° Envisageons spécialement la substitution de l'amide à l'hydrogène dans un acide monobasique : substitution exprimée par les mots acide amido-acétique et analogues. Soit toujours C — A la différence des chaleurs de forma-

tion par les éléments de l'acide normal, comparé à son dérivé. On a pour l'état solide :

	C — A.
Glycolamine. — Ac. acétique.........	+ 6,5
Alanine. — Ac. propionique.........	+13,5 — S
Leucine. — Ac. caproïque...........	+ 8,8 — S'

Si on les rapproche de la chaleur de substitution de AzH^2 à H dans les carbures d'hydrogène (p. 256), on remarque que ces valeurs sont notablement plus considérables. En effet, si l'on calcule la valeur moyenne pour les 3 alcalis alcooliques, comparés aux 3 amines-acides, (pour un même état du composant et du composé, savoir l'état gazeux pour les alcalis alcooliques, et l'état solide pour les amines acides), on trouve la différence égale à

$$+\frac{28,8-(S+S')}{3}+\frac{10,8}{3}=+13,2-\frac{S+S'}{3},$$

soit 10^{Cal} à 11^{Cal} environ.

C'est un écart un peu plus fort que les différences existant entre les mêmes amines et leurs acides-alcools générateurs, comparées aux différences entre les amines simples et leurs alcools générateurs.

On devait d'ailleurs s'y attendre, la relation d'un carbure C^nH^{2n+2} avec un acide $C^nH^{2n}O^2$ étant à peu près la même que celle d'un alcool $C^nH^{2n+2}O$ avec l'acide-alcool $C^nH^{2n}O^3$.

8° Entre les trois amines homologues qui précèdent, l'écart des chaleurs de formation depuis les éléments est respectivement 9,9 pour CH^2, et 22,3 ou $+7,4\times 3$ pour $3CH^2$: ce qui est sensiblement normal.

9° Les amines isomères entre elles n'ont pas été étudiées au point de vue thermique ; spécialement les oxybenzamines, qui offraient des comparaisons intéressantes.

Il y aurait lieu d'établir aussi un parallèle avec les isomères de fonction différente. En effet, il est facile d'en concevoir une multitude : on devra rechercher jusqu'à quel point les nombres déduits de comparaisons simi-

laires, entre les fonctions oxygénées par exemple (*voir* p. 215) se retrouvent, ou sont modifiés, par l'introduction de l'ammoniaque dans la molécule. Je citerai seulement :

L'alanine, dérivée de $C^3H^6O^3 + AzH^3$: formation par les éléments : + 136,1;

Et la sarcosine, dérivée de $C^2H^4O^3 + CH^5Az$: formation par les éléments : + 127,7.

L'écart + 8,4 a le même signe que celui qui existe entre les chaleurs des composants, soit

$$189,6 - (170,2 + S) = + 19,4 - S.$$

2. *Acides-alcools polybasiques.*

Il n'existe de données thermiques que pour un seul groupe de composés de cet ordre : ce sont des dérivés de l'acide malique (bibasique, monoalcool) (¹).

CO.OH	CO.OH	CO.OH	CO.AzH²
|	|	|	|
CH²	CH.HO	CH.AzH²	CH.AzH²
|	|	|	|
CH²	CH²	CH²	CH²
|	|	|	|
CO.OH	CO.OH	CO.OH	CO.OH
Acide succinique.	Acide malique.	Acide aspartique.	Amide aspartique.

L'acide aspartique est deux fois acide, et une fois amine (ac. malamique). L'asparagine en représente l'amide, c'est-à-dire qu'elle cumule les fonctions d'acide monobasique, d'amide et d'amine (amide malamique). Voici les relations thermiques correspondantes :

1° La chaleur de formation de l'acide malique par les éléments peut être évaluée vers $+ 270^{Cal}$, d'après celles des acides succinique (229,8) et tartrique (309).

La différence C — A entre l'acide malique et l'acide aspartique (amine dérivée de la fonction alcool) est dès lors $- 38^{Cal}$: ce chiffre est un peu plus fort en valeur

(¹) $C^4 + H^7 + Az + O^4$ ac. aspartique...... + 231,9
$C^4 + H^8 + Az^2\ O^3$ asparagine........... + 205,1

absolue que celui relatif aux acides-alcools déjà étudiés, soit -32^{Cal} en moyenne : mais il est inférieur à celui des alcools changés en amines (-42 en moyenne).

2° Entre l'acide aspartique et son amide, l'asparagine, l'écart est $-26^{Cal},8$; tandis que pour les amides des acides étudiés on a trouvé une valeur voisine de -40; pour l'acide oxamique, on a obtenu seulement $-34,0$. L'écart relatif à l'acide aspartique et à l'asparagine est ici inverse du précédent, c'est-à-dire de l'écart entre l'acide malique et l'acide aspartique : comme si la formation de l'amine avait absorbé un peu plus de chaleur que son chiffre théorique normal et la formation consécutive de l'amide, par compensation, un peu moins de chaleur. On reviendra tout à l'heure sur ce point.

3° Entre l'acide succinique et l'acide aspartique, la différence, $C - A_1 = +2,1$, est de même signe que pour les acides amidoacétique et analogues, mais plus faible.

4° On n'a pas mesuré la chaleur de formation de l'aspartate d'ammoniaque : ce qui ne permet pas de la comparer à l'asparagine. Observons seulement que le changement du système initial

Acide malique sol. + AzH^3 gaz,

dans le système final

Acide aspartique sol. + H^2O gaz,

dégagerait environ .... $+8^{Cal}$

chiffre un peu inférieur à celui des amines acides monobasiques (+14 en moyenne).

D'autre part, la transformation du système initial

Acide aspartique sol. + AzH^3 gaz,

dans le système final

Asparagine sol. + H^2O gaz.

dégagerait.. $+19^{Cal}$

valeur sensiblement plus forte que celle relative à l'acide oxamique (+11,8).

Cependant la somme des deux transformations, soit $+27^{Cal}$ au lieu de 26^{Cal}, demeure à peu près la même.

5° Cette observation confirme une remarque déjà faite plus haut, à savoir que la coïncidence des deux fonctions acide et amine, dans une même molécule, tend à les atténuer toutes les deux.

C'est ce que vérifie encore l'étude des chaleurs de neutralisation de l'acide aspartique et de l'asparagine.

En effet, l'acide aspartique, bibasique et monoalcool, développe, à l'état dissous :

Avec un premier NaOH	+3,0
Avec un deuxième NaOH.........	+6,5

Valeurs bien plus faibles que les chaleurs de neutralisation des acides normaux. Par compensation, l'acide aspartique se combine aussi avec les acides ; mais ces composés, peu stables, doivent être formés avec de faibles dégagements de chaleur : ils n'ont pas été mesurés d'ailleurs; mais on peut en avoir quelque idée par ce qui suit. En effet, l'asparagine, amine et acide monobasique, mise en présence de l'acide chlorhydrique, à l'état dissous, dégage seulement $+ 1^{Cal},8$; ce qui concorde avec les indications précédentes.

III. — **Dérivés des amines-acides.**

Les dérivés des amines-acides sont très nombreux, en raison de la double fonction des générateurs. Elles forment, en effet :

Des sels par l'union des acides ;

Des sels par l'union des bases ; il vient d'en être dit quelques mots ;

Des éthers dérivés de la fonction acide et de la fonction alcoolique ;

Des éthers chlorhydriques notamment des chlorures acides ;

Des amides secondaires et des amines, dérivés de l'union des acides-amines avec l'ammoniaque (ou les autres amines), selon que cette réaction porte sur la fonction acide ou sur la fonction amine ;

Des amides secondaires, dérivés de l'union des acides-amines, envisagés comme amines, avec d'autres acides, etc.

Il y a là un vaste champ ouvert aux recherches thermochimiques. Les seuls composés pour lesquels nous possédions quelques données thermiques sont un amide dérivé de l'acide benzoïque et de la glycolamine, l'acide hippurique, deux acides-amines dérivés de l'union de l'acide glycolique avec la glycolamine, et les nitriles spéciaux qui en dérivent [1]. Ces faits sont trop peu nombreux pour que l'on puisse essayer d'en tirer quelque loi générale.

§ 8. Transformations réciproques des composés azotés.

I. — *Notions générales.*

1. C'est une question fort essentielle que celle du travail développé dans la transformation réciproque des composés de l'azote, unis à un même radical, et du rapport qui existe entre ce travail et celui de la transformation réciproque des composés binaires de l'azote, les uns dans les autres. Pour nous borner à un seul exemple : les composés diazoïques résultent, en principe, de l'union de deux composés différents de l'azote, associés en une molécule unique, par exemple, l'acide azoteux et l'ammoniaque; cette réunion s'accomplit avec élimination d'eau. Mais la chaleur dégagée ne répond pas à la formation de l'eau par ses éléments et elle lui est généralement très inférieure : même en tenant compte de la première perte d'énergie qui a eu lieu lors de l'union de l'hydrogène avec l'azote et

---

(1) $C^9 + H^9 + Az + O^3 = C^9H^9AzO^3$ (ac. hippurique ou glycolamide benzoïque) .... +136,3
Cet acide dissous + NaOH dissous .... + 13,8
$C^2 + H^7 + Az + S + O^3 = C^2H^7AzSO^3$ (taurine ou amine iséthionique) .... +157,0
$C^4 + H^7 + Az + O^4 = C^4H^7AzO^4$ (glycolamide triglycolique) .... +222,4
$C^4 + H^7 + Az^3 = C^4H^7Az^3$ (nitrile dérivé) .... + 41,2
$C^6 + H^9 + Az + O^6 = C^6H^9AzO^6$ (glycolamide triglycolique .... +316,3
$C^6 + H^6 + Az^4 = C^6H^6Az^4$ (nitrile dérivé) .... − 73,4

de l'oxygène avec ce même azote, envisagées séparément. De la résulte une accumulation d'énergie, qui rend explosifs l'azotite d'ammoniaque et généralement les composés diazoïques, dérivés à la fois de l'ammoniaque et de l'acide azoteux. J'ai développé cette théorie par de nombreuses expériences, dans mes recherches sur la force des composés explosifs : elle explique très bien les caractères du diazobenzol et de ses dérivés, et, d'une façon plus générale, l'instabilité qui caractérise les composés diazoïques : c'est là précisément cette raison thermique qui les rend si précieux dans les synthèses et transformations de toute nature. Mais, pour suivre la théorie dans le détail et rendre compte des séries particulières de métamorphoses, il faudrait posséder une multitude de données thermochimiques qui nous font défaut, et notamment pouvoir comparer la suite thermique des transformations des composés binaires de l'azote, et la suite parallèle des transformations de leurs dérivés organiques.

A défaut de ces données complètes, je vais transcrire ici les quelques chiffres, malheureusement isolés, que nous possédons, afin de fournir une première direction aux savants qui voudraient s'engager dans ces intéressantes et fructueuses investigations ([1]).

2. Il conviendrait de retracer ici le Tableau des transformations réciproques des composés binaires de l'azote, soit par l'hydrogène, soit par l'oxygène, et de le comparer

---

([1]) Données numériques :

Phénylhydrazine $C^6 + H^8 + Az^2$: +36,0 liq.; +38,6 sol. | +36,5 diss.

Les corps suivants sont solides.

Azobenzol $C^{12} + H^{10} + Az^2$	− 79,2
Hydrazobenzol $C^{12} + H^{12} + Az^2$	− 53,5
Benzidine »	− 14,6
Diphényline »	− 17,1
Azoxybenzol $C^{12} + H^{10} + Az^2 + O$	− 53,5
Dioxindol $C^8 + H^7 + Az + O^2$	+ 80,2
Isatine $C^8 + H^5 + Az + O^2$	+ 59,0
Isathyde $C^{16} + H^{12} + Az^2 + O^4$	+145,0

avec les transformations parallèles des composés organiques. Mais l'état de nos connaissances ne permet pas d'écrire un semblable Tableau, même pour les composés binaires eux-mêmes, isolés de tout dissolvant. Je me bornerai donc à en envisager certains termes, pour lesquels nous possédons les éléments d'une comparaison.

II. — *Fixation de l'hydrogène sur les composés azotés.*

1. Soit d'abord la réaction d'une molécule de carbure d'hydrogène sur une molécule d'acide azotique. Elle est comparable à la réaction d'une molécule d'hydrogène sur le même acide

$$\left\{\begin{array}{l} AzO^3H + C^6H^6 = C^6H^5AzO^2 + H^2O \text{ Nitrobenzine,} \\ AzO^3H + H^2 \quad = AzO^2H \quad + H^2O \text{ Ac. azoteux.} \end{array}\right.$$

Malheureusement, l'acide azoteux pur n'est pas connu comme tel, si ce n'est à l'état de dissolution étendue, ou bien sous la forme saline. Nous sommes donc réduits à en calculer la formation dans cet état de dissolution, au moyen de l'acide azotique également dissous. Elle répond à un dégagement de $+40^{Cal},5$; soit un peu plus de moitié de la chaleur de formation de l'eau liquide par les éléments.

Calculons de même la formation du nitrométhane, du nitréthane et de la nitrobenzine, à partir de l'acide azotique étendu, mais en admettant les carbures comme gazeux et les composés nitrés comme liquides : l'état des

Indigotine	$C^{16} + H^{10} + Az^2 + O^2$	+ 41,0
Phénylpyrrol	$C^{10} + H^9 + Az$	— 30,6
Azotate de diazobenzol	$C^6 + H^5 + Az^3 + O^3 = C^6H^4Az^2, AzO^3H$	— 45,6
	$C^6 + H^4 + Az^2 + AzO^2H$ liq	— 89,0
	» gaz	— 81,8
Chlorhydrate	$C^6 + H^5 + Az^2 + Cl = C^6H^4Az^2, HCl$	— 45,4
	$C^6 + H^4 + Az^2 + HCl$ gaz	— 84,8
Chlorhydrate de diazotoluol (*o*)	$C^7 + H^7 + Az^2 + Cl$	— 24,8
	$C^7 + H^6 + Az^2 + HCl$ gaz	— 64,2
Chlorhydrate de diazotoluol (*p*)	$C^7 + H^7 + Az^2 + Cl$	— 25,3
	$C^7 + H^6 + Az^2 + HCl$ gaz	— 64,6

carbures devient ainsi comparable à celui de l'hydrogène. Quant aux composés nitrés liquides, leur chaleur de dissolution dans l'eau est minime, d'après les essais qui en ont été faits; nous la négligerons. Leur état est dès lors sensiblement comparable à celui de l'acide azoteux dissous.

AzO^3H étendu + CH^4 gaz = CH^3AzO^2 liq. + H^2O liq. + 30,1
» + C^2H^6 gaz = $C^2H^5AzO^2$ liq. » + 25,7
» + C^6H^6 gaz = $C^6H^5AzO^2$ liq. » + 36,6

Le chiffre relatif à la nitrobenzine s'applique approximativement aux divers composés mononitrés de la série benzénique. On voit qu'il est comparable à la chaleur de transformation de l'acide azotique en acide azoteux étendu. Observons encore que la chaleur dégagée dans ces divers cas, est à peu près la moitié de la chaleur de formation de l'eau par les éléments; sans que la compensation complète ait eu lieu, soit dans la formation de l'acide par l'oxygène, soit dans la formation du carbure par l'hydrogène. On voit qu'il y a là une réserve d'énergie, susceptible de rendre le composé explosif.

Le nitrométhane et le nitréthane donnent des nombres sensiblement plus faibles que les dérivés nitrobenzéniques, chiffres qui répondent, tout compensé, à une réserve d'énergie encore plus forte. Ce sont, d'ailleurs, ainsi qu'il a été rappelé ailleurs, des corps doués du caractère acide, à la façon de l'acide azoteux; tandis que la nitrobenzine ne possède pas cette fonction.

2. Poursuivons la réduction de l'acide azotique par l'hydrogène. Nous ne possédons ici qu'un seul terme de comparaison en Chimie organique : c'est la formation des alcalis, parallèle à celle de l'ammoniaque,

AzO^2H étendu + $3H^2$ = AzH^3 étendu + $2H^2O$ dégage : + 129,3.

Dans cette seconde réaction, chaque molécule d'hydrogène dégage + $43^{Cal},1$; presque la même quantité de chaleur que dans la première action, c'est-à-dire beaucoup moins que si elle réagissait sur l'oxygène libre. Le produit

doit donc, vis-à-vis de l'oxygène libre, demeurer combustible, en conservant une réserve d'énergie, laquelle se manifeste aussi dans les autres réactions de l'ammoniaque.

Soit maintenant la formation parallèle des alcalis, au moyen des dérivés nitrés des carbures d'hydrogène. Soit le nitrométhane :

$$CH^3 Az O^2 + 3 H^2 = CH^5 Az + 2 H^2 O.$$

Si tous les corps étaient gazeux, la chaleur dégagée serait $+ 104^{Cal},3$. Mais, pour rendre les résultats comparables, autant que possible, aux précédents, nous devons regarder l'eau comme liquide, le nitrométhane et la méthylamine étant envisagés tous deux sous un même état, l'état liquide par exemple. Or cela nous fournit environ $+ 126^{Cal}$, ou $+ 42^{Cal} \times 3$.

Pour le nitréthane changé en éthylamine

$$C^2 H^5 Az O^2 \text{ liq.} + 3 H^2 = C^2 H^7 Az \text{ liq.} + 2 H^2 O \text{ liq.}$$

un calcul semblable donne : $+ 126,5$ ou $+ 42,2 \times 3$.

Enfin, pour la nitrobenzine changée en aniline, on trouve

$$C^6 H^5 Az O^2 \text{ liq.} + 3 H^2$$
$$= C^6 H^7 Az \text{ liq.} + 2 H^2 O \text{ liq.} : + 120,7 \quad \text{ou} \quad + 40,2 \times 3$$

Tous ces nombres sont voisins entre eux et ils sont également voisins de la chaleur de transformation de l'acide azoteux en ammoniaque : circonstances très dignes d'intérêt et qui conduisent à des conséquences thermochimiques similaires.

3. Il serait assurément très important de posséder les données convenables pour étudier au point de vue thermique les réductions intermédiaires, c'est-à-dire la formation des dérivés des acides azoteux, hypoazoteux, de l'hydroxylamine et de l'hydrazine. A défaut de ces données, nous pouvons cependant trouver certains éléments de comparaison dans l'étude de l'hydrogénation successive de la nitrobenzine : on y reviendra plus loin. Mais poursuivons d'abord l'examen de la formation des alcalis.

4. Au lieu d'étudier la fixation de l'hydrogène sur les composés azotés, dans le cas où cette fixation porte sur le générateur azoté, on peut envisager la fixation de ce même hydrogène sur le générateur hydrocarboné : le générateur acide, par exemple, étant changé en alcool, c'est-à-dire l'amide ou le nitrile en alcali.

Soit le nitrile acétique changé en éthylamine

$$C^2H^3Az + 2H^2 = C^2H^7Az.$$

On trouve pour la chaleur dégagée :

Nitriles.	Tous gazeux	Nitrile et alcali liquides.
N. formique	+ 40,4	+ 42 env.
N. acétique	»	+ 26,5
N. propionique..	»	+ 26 env.
N. benzoïque....	»	+ 35 benzylamine. + 39 toluidine (*o*).

La chaleur dégagée est, dans tous les cas, considérable et comprise entre 13^{Cal} et 21^{Cal} pour H^2 fixé : en moyenne $+17^{Cal}$. Aussi la réduction est-elle facile, pourvu que l'on s'arrange de façon à éviter l'hydratation du nitrile.

Dans cette réaction, trois molécules se réunissent en une seule.

5. La réduction du nitrile, poussée à fond, comme on peut le faire au moyen de l'acide iodhydrique

$$C^2H^3Az + 3H^2 = C^2H^6 + AzH^3$$

répond aussi à un dégagement de chaleur ; moindre, à la vérité, que dans la réduction du nitrothane ou de la nitrobenzine en alcali. Soit de 11^{Cal} à 23^{Cal}, pour H^2 fixé, suivant le nitrile que l'ammoniaque.

Dans ces cas, il y a diminution de moitié dans le nombre des molécules.

6. Au lieu de réduire le nitrile, on peut réduire l'amide. L'équation est la suivante ; elle comprend en plus la formation d'une molécule d'eau :

$$C^2H^5AzO + 3H^2 = C^2H^7Az + H^2O.$$

Amide et alcali liquides. — Eau et hydrogène gazeux.

Amide formique.......	+70 env.
Amide acétique........	+64,8 + S [1],
Amide benzoïque......	+68,9 + S.

Les trois valeurs sont voisines; elles répondent à 23^{Cal} pour H^2 fixé, valeur supérieure à la moyenne de celles des nitriles. Mais l'effet, ainsi qu'il vient d'être dit, est plus compliqué que pour les nitriles. Pour tenir compte de cette différence, retranchons de la chaleur dégagée, celle qui répond à une molécule d'eau (+58,1) : il reste seulement $+11^{Cal}$, chiffre un peu inférieur à la moyenne de ceux des nitriles.

7. Nous pouvons envisager encore la transformation d'une amine acide en amine simple : par exemple celle de la glycolamine en éthylamine. L'équation est la même que la précédente.

$$C^2H^5AzO + 3H^2 = C^2H^7Az + 2H^2O,$$

Glycolamine....... + 17 + S.

La chaleur totale dégagée ici est bien plus faible, parce que l'amine glycolique dérive, comme l'éthylamine, de la fonction alcoolique, c'est-à-dire de l'eau contenue en puissance (hydroxyle) dans l'acide glycolique. Si l'on retranchait la chaleur de formation de cette eau, on aurait une valeur négative : ce qui montre la difficulté d'une transformation directe; elle exige le concours d'une énergie complémentaire.

8. Comparons la chaleur dégagée dans la fixation de l'hydrogène sur les composés azotés, avec celle qui se développe dans cette même fixation sur les autres composés organiques. Rappelons d'abord les résultats généraux observés avec ceux-ci.

Une molécule d'hydrogène, H^2, fixée sur un composé organique, sans changement de fonction, dégage une quantité de

---

[1] S, chaleur de fusion de l'amide.

chaleur qui paraît aller en décroissant, à mesure que la molécule organique est plus compliquée. En particulier, pour une série de composés renfermant le même nombre d'atomes de carbone, la chaleur dégagée, lorsqu'on passe d'un corps à un autre corps *de même fonction,* décroît. Par exemple, pour les carbures forméniques les moins condensés, on trouve : $+40^{Cal}$ environ (ce Recueil, t. V, p. 501);

Pour les alcools : $+32^{Cal}$ environ (ce Recueil, t. VI, p. 31);

Pour les aldéhydes $+26^{Cal}$ environ (ce Recueil, t. VI, p. 65).

Mais si la fonction change, la chaleur dégagée n'est plus la même : le changement d'un aldéhyde ou d'un acétone en alcool, par fixation d'hydrogène, dégageant seulement $+15^{Cal}$ environ (t. VI, p. 62). C'est là une décroissance dont on peut se rendre compte, ainsi que je l'ai indiqué, par des raisons de Mécanique chimique.

9. Ceci posé, nous avons à envisager deux cas très différents pour les composés azotés :

Le cas où le générateur azoté, l'ammoniaque par exemple, demeurant le même, l'action de l'hydrogène se porte sur le générateur carboné;

Et le cas où la réduction porte sur le générateur azoté, le générateur hydrocarboné demeurant le même.

Le premier cas est celui des nitriles et des amides, changés en alcalis. On a montré que H^2 libre fixé sur un nitrile dégage en moyenne 17^{Cal} : ce qui laisse disponible, pour la combustion totale du composé résultant par l'oxygène libre, $69-17=52^{Cal}$, ou $58-17=41^{Cal}$; selon que l'on envisage la production de l'eau à l'état liquide ou gazeux.

Pour un amide, la chaleur dégagée par la fixation de l'hydrogène étant environ $+23^{Cal}$, la réserve d'énergie de combustion est un peu plus faible. Dans tous les cas, la fixation de l'hydrogène dégage ici moins de chaleur, que si elle avait lieu sur un composé non azoté, sans changement de fonction.

Mais il importe de préciser davantage. Si nous envisageons, par exemple, la réduction de l'acide acétique en

alcool par l'hydrogène

$$C^2H^4O^2 + 3H^2 = C^2H^6O + H^2O,$$

l'alcool et l'acide étant pris liquides, l'eau et l'hydrogène gazeux, cette réaction dégagera seulement, pour $3H^2$ fixé, $+10^{Cal},7$; au lieu de 69^{Cal}, calculées pour la réduction de l'acétamide en éthylamine. Cette différence explique la facilité plus grande de la réduction avec les derniers corps.

10. Examinons maintenant le cas où la réduction porte sur le générateur azoté.

Nous avons calculé plus haut le cas des acides azoteux ou azotique, changés en alcalis, à l'état de dissolution étendue, et nous sommes arrivés à cette conclusion que la chaleur dégagée par la réduction ne diffère guère, qu'elle ait lieu sur le générateur azoté libre, ou sur sa combinaison hydrocarbonée. En outre, la chaleur dégagée s'élève au voisinage de 40^{Cal} par molécule d'hydrogène fixé : valeur comparable à la fixation de l'hydrogène libre sur les carbures forméniques. Dès lors, cet hydrogène, entré en combinaison, ne fournira plus ensuite, lors d'une combustion totale qui le changerait en eau, que $+29^{Cal}$.

Ce sont là des données fort différentes de celles qui président à la réduction des générateurs oxygénés, et il n'est pas douteux que l'on ne puisse tirer un jour parti de ces données pour discuter les constitutions, parfois si obscures, des composés azoïques.

11. Le moment est venu de relever les quelques indications thermiques que nous possédons sur les composés azotés qui dérivent de la nitrobenzine et sur ceux de la série de l'indigo.

La nitrobenzine, en effet, peut fournir une série de produits de réduction, intermédiaires entre ce corps et l'aniline.

La série normale serait la suivante :

$$C^6H^5AzO^2;\quad C^6H^5AzO;\quad C^6H^5Az;\quad (C^6H^6Az)^2;\quad C^6H^7Az$$

répondant aux composés binaires de l'azote

$$AzHO^2;\quad AzHO;\quad AzH;\quad (AzH^2)^2;\quad AzH^3.$$

Mais aucun de ces composés, à l'exception du premier et du dernier, n'a été réellement isolé; leurs formules étant en réalité doubles, c'est-à-dire que les corps réels sont formés à la fois par une réduction et une condensation, ou combinaison, simultanées.

On a isolé, en effet :

L'azoxybenzol $C^{12}H^{10}Az^2O$ ou $(C^6H^5Az)^2O$
L'azobenzol $C^{12}H^{10}Az^2$ ou $(C^6H^5Az)^2$
L'hydrazobenzol $C^{12}H^{12}Az^2$ ou $C^6H^5Az(C^6H^7Az)$

En outre, plusieurs de ces composés ne paraissent pas dériver des composés binaires de l'azote par substitution du phényle à l'hydrogène; mais ils dérivent des phénols, combinaisons oxygénées du phényle. Sans entrer autrement dans cette discussion, voici les valeurs thermiques qui répondent à ces hydrogénations successives :

$2C^6H^5AzO^2$ sol. $+ 3H^2 = C^{12}H^{10}Az^2O$ sol. $+ 3H^2O$ gaz $+105,3$ ou $+35,1 \times 3$
$C^{12}H^{10}Az^2O$ sol. $+ H^2 = C^{12}H^{10}Az^2$ sol. $+ H^2O$ gaz. $+ 32,4$
$C^{12}H^{10}Az^2$ sol. $+ H^2 = C^{12}H^{12}Az^2$ sol. .... $+ 25,7$
$C^{12}H^{12}Az^2$ sol. $+ H^2 = 2C^6H^7Az$ liq. .... $+ 31,1 - 2S$ [1].

La série offre une certaine régularité, la chaleur dégagée étant à peu près proportionnelle à l'hydrogène fixé. Notons que cette chaleur est notablement plus forte que celle qui répond à l'hydrogénation des amides. Cependant on voit que celle-ci peut atteindre $+ 23^{Cal}$, pour H^2 fixé. Les nombres précédents se rapprocheraient davantage de l'hydrogénation des composés binaires de l'azote ; mais il faudrait faire entrer en compte le rôle spécial du phényle, ce qui exigerait de nouvelles études thermiques.

Ces études sont d'autant plus nécessaires que l'hydrazobenzol offre une propriété extrêmement remarquable, celle de se transformer aisément en bases isomères, telles que la benzidine, en dégageant $+ 38^{Cal},9$; et la diphénylline, en dégageant $+ 36^{Cal},5$.

En même temps, il s'opère une transposition dans le

(1) S, solidification de l'aniline.

système, transposition que l'on exprime aujourd'hui de la façon suivante.

Les deux radicaux phényle étaient liés précédemment par l'azote dans l'hydrobenzol

$$\begin{array}{l} AzH.C^6H^5 \\ | \\ AzH.C^6H^5 \end{array}$$

ce qui peut se traduire par une dérivation substituée de l'hydrazine

$$\begin{array}{l} AzH^2 \\ | \\ AzH^2 \end{array}$$

La transposition engendre, dit-on, un dérivé ammoniacal du diphényle : la liaison ayant lieu ici par le carbone, et les deux noyaux azotés étant devenus indépendants,

$$\begin{array}{l} C^6H^4.AzH^2 \\ | \\ C^6H^4.AzH^2. \end{array}$$

Or cette transposition doit produire un dégagement de chaleur notable, ainsi qu'on peut le pressentir d'après les indications suivantes. Une molécule d'hydrazine dissoute, étant unie avec une molécule d'hydrogène, pour former 2 molécules d'ammoniaque dissoute,

$$Az^2H^4 \text{ diss.} + H^2 = 2AzH^3 \text{ diss.},$$

dégage $+ 42,0 + 3,4 = + 45^{Cal},4$;

Au contraire, 2 molécules de benzine gazeuse, formant une molécule de diphényle gazeux

$$2C^6H^6 = C^{24}H^{10} + H^2$$

absorbent environ -18^{Cal}.

L'écart de 27^{Cal} qui existe entre ces deux réactions ne serait assurément pas le même, ai l'on pouvait envisager l'hydrazine et l'ammoniaque pris à l'état gazeux, au lieu de l'état dissous. Cependant il est probable que nous pouvons expliquer par un écart de cet ordre le fait d'une transposition moléculaire exothermique, en vertu de laquelle

le noyau de l'hydrazine, inclus dans l'hydrazobenzol, enlèverait de l'hydrogène au noyau phénylique.

Quoi qu'il en soit, il y aurait lieu d'examiner de plus près si la benzidine dérivée de l'hydrazobenzol est réellement identique avec celle qui dérive du diphényle. En effet, on dira plus loin que le changement de l'hydrazine en phénylhydrazine suffit pour dégager une grande quantité de chaleur.

12. Dans la série de l'indigo, il existe des relations d'hydrogénation remarquables et pour lesquelles on connaît les mesures thermiques suivantes :

$C^8H^5AzO^2$ (isatine) + H^2
  = $C^8H^7AzO^2$ (oxindol) .... +21,2
$2C^8H^5AzO^2 + H^2$
  = $C^{16}H^{12}Az^2O^4$ (isatyde) .... +27,0
$2C^8H^5AzO^2 + 2H^2$
  = $C^{16}H^{10}Az^2O^2$ (indigotine) + $2H^2O$ (gaz.) +39,2 ou +19,6×2

Ces valeurs sont comparables à l'hydrogénation des amides. Mais, pour en tirer des conclusions plus précises, il faudrait compléter l'étude thermique de cette série intéressante.

III. — *Formation de l'hydroxylamine dans quelques réactions de dédoublement.*

L'hydroxylamine forme de nombreux composés, en s'unissant aux matières organiques ; l'étude thermique de ces réactions reste à faire. J'examinerai seulement la transformation suivante, relative au nitrométhane.

Le nitréthane et les composés analogues, traités par les acides énergiques, se dédoublent, en fournissant un sel d'hydroxylamine et un acide complémentaire, tel que l'acide acétique

$$C^2H^5AzO^2 + H^2O = C^2H^4O^2 + AzH^3O.$$

Cette réaction atteste une constitution bien différente de celle de la nitrobenzine et des dérivés nitrés de la série

benzénique. Mais il faudrait se garder de la regarder comme répondant à une véritable équation génératrice. Calculons, en effet, la chaleur dégagée, en rapportant l'hydroxylamine et l'eau à l'état solide, le nitréthane et l'acide acétique à l'état liquide, de façon à rendre comparables les états physiques des corps correspondants : on trouve ainsi que la chaleur dégagée s'élève à $+ 35^{Cal},6$.

Avec le nitrométhane, la même réaction développerait $+ 29^{Cal},9$.

On voit, par la grandeur de ces chiffres, que la transformation rentre dans le principe du travail maximum, mais qu'elle n'a rien à voir avec l'hydratation d'un amide.

IV. — *Formation de la phénylhydrazine au moyen de l'hydrazine.*

La phénylhydrazine étant le seul dérivé de l'hydrazine pour lequel nous possédions des données thermiques, il est intéressant d'en évaluer la chaleur de formation par l'hydrazine, soit depuis un carbure d'hydrogène, soit depuis un alcool, ou phénol.

Prenons l'équation génératrice suivante :

$$Az^2H^4 + C^6H^6 = C^6H^8Az^2 + H^2.$$

Calculons-la, en envisageant l'hydrazine et la phénylhydrazine comme dissoutes, tandis que la benzine et l'hydrogène seraient gazeux ; afin de maintenir la similitude d'état physique des corps corrélatifs, autant que possible. On trouve ainsi, pour la chaleur dégagée : $+ 49^{Cal},5$.

Cette valeur est remarquable, si on la compare à la chaleur de formation de l'aniline par l'ammoniaque

$$AzH^3 + C^6H^6 = C^6H^7Az + H^2,$$

l'ammoniaque et l'aniline étant pareillement dissoutes, la benzine et l'hydrogène gazeux, on aurait : $- 21^{Cal},1$;

Si tous les corps étaient pris dans l'état gazeux, on trouve : $- 18^{Cal},9$.

Il existe donc une différence très grande entre la chaleur de formation de l'hydrazine et celle de l'aniline.

Cette différence est due, pour une forte partie, à l'entrée en jeu de la seconde molécule d'azote, qui concourt à former la phénylhydrazine. Soit, en effet, la formation supposée de cet alcali, par substitution de l'ammoniaque à l'hydrogène dans une molécule d'aniline,

$$C^6H^7Az + AzH^3 = C^6H^8Az^2 + H^2;$$

envisageons l'aniline et la phénylhydrazine comme liquides, l'ammoniaque et l'hydrogène comme gazeux : on trouve ainsi : $+35^{Cal}$.

On voit que l'hydrazine, en entrant en combinaison avec les composés organiques, même par voie de substitution, perd une grande partie de son énergie.

La base résultante, dans le cas présent, est une diamine, comparable à l'aniline par sa chaleur de neutralisation. En effet, son union avec HCl étendu dégage seulement : $+8^{Cal},2$.

Évaluons encore la formation de la phénylhydrazine depuis le phénol et l'hydrazine,

$$C^6H^6O + Az^2H^4 = C^6H^8Az^2 + H^2O.$$

Tous corps dissous, on aurait : $+83^{Cal}$.

Les deux bases dissoutes, le phénol et l'eau liquides, on trouve : $+72^{Cal},2$.

Ces chiffres accusent pareillement la grande perte d'énergie, résultant de l'entrée en combinaison de l'hydrazine avec un phénol.

Il y a lieu à suivre cette étude sur les nombreux dérivés et réactions de l'hydrazine et de la phénylhydrazine. Les grandes pertes d'énergie qui se manifestent ici doivent expliquer l'extrême plasticité de ces bases et la variété de leurs combinaisons.

§ 9. Isomérie et polymérie.

Les corps azotés offrent des exemples d'isomérie nom-

breux et intéressants. Nous allons les résumer rapidement, en grande partie d'après ce qui précède.

I. *Dérivés ammoniacaux.*

1° Soient les corps dérivés de l'ammoniaque, unie avec un acide. Les acides isomères fourniront des amides, des nitriles, etc. isomères. Les seuls exemples connus parmi les amides sont les amides butyrique et isobutyrique, dont les chaleurs de formation par les éléments sont à peu près identiques ($+91^{Cal},6$); malgré la différence sensible ($+6^{Cal},4$) de celles des acides générateurs.

Parmi les nitriles isomères, on connaît le nitrile toluique (—34,8) et le nitrile phénylacétique (— 27,9) : ils diffèrent de $-6^{Cal},9$, tandis que les acides générateurs diffèrent de $+3^{Cal},7$.

En somme, les différences de cet ordre d'isomères sont assez faibles, quoique non négligeables.

2° Les alcalis dérivés de l'union de l'ammoniaque avec un alcool ou un phénol ont fourni :

(1) Parmi les alcalis primaires, l'isomérie de la benzylamine, dérivée d'un alcool proprement dit, avec les toluidines, dérivées des crésols. Or les toluidines l'emportent de 3^{Cal} seulement sur la benzylamine, tandis que l'écart entre l'alcool et les phénols était de 16^{Cal}. La fonction alcaline tend donc à effacer la différence entre les phénols et les alcools. On va y revenir.

(2) Parmi les isomères de position, les toluidines (o) et (m) ont à peu près les mêmes valeurs, et l'alcali para, déduction faite de sa chaleur de solidification, doit s'en écarter peu.

3° Il y a de nombreuses isoméries entre les alcalis primaires, secondaires, tertiaires. Les seuls cas qui aient été étudiés sont les suivants :

(1) L'éthylamine et la diméthylamine. Or la chaleur de formation cette dernière par les éléments est inférieure de 16^{Cal} dans l'état gazeux, de $21^{Cal},6$ dans l'état liquide.

(2) La diéthylamine, d'après un calcul analogue, serait inférieure seulement de 4^{Cal} à la butylamine.

(3) La méthylaniline est de même inférieure de $5^{Cal},4$ à la benzylamine, et de 9^{Cal} aux toluidines. On sait que, sous l'influence de la chaleur, la méthylaniline peut se changer en toluidine, par transposition moléculaire : cette transposition est exothermique, d'après les nombres ci-dessus.

En résumé, il semble que les alcalis secondaires aient une chaleur de formation par les éléments moindre en général que les bases primaires isomériques.

De même pour les bases tertiaires, la chaleur de formation par les éléments de la triméthylamine étant inférieure de 26^{Cal} au chiffre calculé pour la propylamine, et la triméthylamine de 14^{Cal}, au chiffre calculé pour l'alcali $C^6H^{13}Az$, etc.

Ces résultats s'accordent avec la faiblesse apparente des chaleurs de neutralisation de ces bases dissoutes.

Si nous comparons la chaleur de formation de ces diverses bases, au point de vue de la liaison du méthyle (ou des radicaux analogues) soit avec le carbone, soit avec l'azote, nous constatons les relations suivantes :

	Méthylaniline	Benzylamine	Toluidine (o)
	$Az\langle H, C^6H^5, CH^3$.	$AzH^2\text{-}CH^2\text{-}C^6H^5$.	$AzH^2\text{-}C^6H^4\text{-}CH^3$.
Formation par les éléments (état liquide)...	—3,4	+2,0	+5,9

On voit par là que le carbone du méthyle lié directement à l'azote forme le système qui dégage le moins de chaleur dans sa formation par les éléments et, par conséquent, celui dont la chaleur de combustion est la plus forte. Si le carbone du méthyle est lié directement au phényle, on obtient, au contraire, le système qui dégage le plus de chaleur dans sa formation par les éléments et qui possède la moindre chaleur de combustion. Enfin, si le carbone du méthyle est lié à la fois à l'azote et au phényle, le résultat est intermédiaire. L'écart entre les valeurs ex-

trêmes s'élève à $9^{Cal},3$. Il montre l'étendue des variations entre les chaleurs de formation et, par conséquent, en sens inverse entre les chaleurs de combustion, des alcalis métamères, dérivés des mêmes générateurs.

4° Le seul cas d'isomérie mesuré parmi les amines-acides est celui de la sarcosine, dérivée de l'acide glycolique et de la méthylamine,

$$C^2H^4O^3 + CH^5Az = H^2O\,C^3H^7AzO^2 + H^2O,$$

et de l'alanine, dérivée de l'acide lactique et de l'ammoniaque,

$$C^3H^6O^3 + AzH^3 = C^3H^7AzO^2 + H^2O.$$

La chaleur de formation par les éléments de l'alanine l'emporte de $+8^{Cal},4$.

Cet écart correspond à celui des générateurs; car on trouve pour la chaleur de formation par les éléments

Acide glycolique liq. + CH^3Az gaz.	: +170,2 — S	9,4 + S
Acide lactique liq. + AzH^3 gaz.	: +179,6	

5° Il conviendrait d'examiner les isoméries des dérivés ammoniacaux, formés par l'association de cet alcali avec des composés isomères de fonctions différentes, tels qu'un acide et un aldéhyde (acide benzoïque et aldéhyde salicylique); ou bien un alcool (éther $C^3H^6O^2$ de la glycérine par exemple). Mais il n'existe pas d'exemple pour lequel on ait exécuté de mesures thermiques.

II. *Dérivés des autres composés de l'azote.*

Entre les divers composés de l'azote et les composés orgeniques auxquels on les associe, on conçoit la possibilité de nombreuses compensations, le générateur azoté possédant en plus ce que le générateur azoté possède en moins. Mais il y a très peu d'exemples thermiques connus.

Je citerai les suivants :

1° Le nitrométhane est isomère avec l'éther méthylnitreux : le premier dérivant du formène CH^4, et de l'acide azotique, AzO^3H; le second de l'alcool, CH^4O, et de l'acide

azoteux, AzO^2H. Quoiqu'il n'y ait pas de mesure certaine pour l'éther méthylnitreux, un calcul analogue indique que la chaleur de formation par les éléments doit être sensiblement la même pour ces deux corps.

On sait qu'ils se produisent simultanément dans la réaction des sels d'argent sur l'éther méthyliodhydrique. Ce sont les types de deux grandes familles de composés isomères.

2° Ils sont isomériques eux-mêmes avec une famille de composés d'un tout autre ordre. En effet, la glycolamine, $C^2H^5AzO^2$, est isomère avec le nitréthane; la différence entre l'ammoniaque, AzH^3, et l'acide azotique, AzO^3H étant compensée par celle qui existe entre l'éthane, C^2H^6, et l'acide glycolique, $C^2H^4O^3$.

Or les chaleurs de formation par les éléments diffèrent de

$$126,2-(38,8+S)=+87,4-S\ (^1).$$

Ceci montre bien la différence apportée dans les chaleurs de formation, et par conséquent de combustion, par le mode de la répartition des éléments dans les combinaisons successives.

3° Je rappellerai l'isomérie de l'hydrazobenzol et de la benzidine, la grande différence (29^{Cal}) qui existe entre leurs chaleurs de formation, ainsi que les considérations auxquelles elle se rattache (p. 288).

4° L'acide aspartique, $C^4H^7AzO^4$, et le glycolamide glycolique sont aussi isomères, avec une différence de $+9^{Cal},5$: leur constitution est plus voisine.

III. *Polymérie.*

Les amides et les alcalis dérivés des alcools saturés sont en général regardés comme des composés complets. Ils ne sont donc pas susceptibles de polymérie. Mais il en est autrement des nitriles et imides, formés avec élimination

(1) S. chaleur de solidification du nitréthane.

de plusieurs molécules d'eau. Aussi les nitriles offrent-ils de nombreux cas d'isomérie. Tel est le paracyanogène, le chlorure de cyanogène solide, et divers composés cyaniques et cyanuriques. Telle est aussi la cyanéthine, dérivée du nitrile propionique, etc. Ce sujet est très intéressant. Bien des faits connus indiquent que la polymérisation répond ici, comme presque toujours, à un dégagement de chaleur. Je citerai seulement le suivant : D'après M. Lemoult, le changement du cyanate de potasse dissous en cyanurate dissous

$$3CAzKO \text{ dissous} = C^3Az^3H^3O^3 \text{ dissous}$$

dégage $+ 27^{Cal}$.

A l'exception de ces exemples, les mesures obtenues jusqu'ici n'offrent pas assez de certitude pour être reproduites. C'est un vaste champ ouvert aux investigateurs.

ÉTUDE DU BORE AMORPHE;

PAR M. HENRI MOISSAN.

Le bore n'a pas encore été isolé à l'état de pureté. On doit en rechercher la cause dans la puissante affinité que possède ce corps simple pour les métaux et les métalloïdes. Nous ajouterons que les difficultés rencontrées dans le dosage de cet élément ont rendu presque impossible jusqu'ici l'étude méthodique de ce corps simple et de ses composés. Elles ont même empêché d'analyser les différents échantillons de bore amorphe obtenus dans les recherches antérieures que nous allons exposer rapidement.

En soumettant l'acide borique à l'action d'un courant très énergique, Humphry Davy ([1]) obtint des traces d'un corps de couleur foncée qu'il regarda comme devant être le bore qui n'avait pas encore été isolé. Gay-Lussac et

([1]) HUMPHRY DAVY, *Ann. de Gilbert*, t. XXXV, p. 440.

Thenard, et presque en même temps Humphry Davy, eurent l'idée, pour préparer ce métalloïde, de faire réagir le potassium sur l'acide borique; l'affinité du métal alcalin pour l'oxygène devait permettre d'isoler le nouveau corps simple. Ce procédé fournit une poudre brune, en petite quantité, qui fut regardée à cette époque comme étant le bore amorphe, et dont nous établirons plus loin la composition.

Ce fut cette première réaction, habilement transformée, qui devait permettre à Deville et Wœhler d'obtenir un rendement beaucoup plus considérable. Le produit d'un brun verdâtre qu'ils préparaient était un bore amorphe, qu'ils savaient être impur, mais dont ils se servirent comme d'un véritable minerai pour obtenir de nouveaux et curieux composés du bore.

Ainsi que nous l'avons fait remarquer plus haut, ces différents échantillons n'ont jamais été analysés.

Bore de Gay-Lussac et Thenard (1).

En faisant agir le potassium sur l'anhydride borique en poudre fine, dans un tube métallique fermé à une extrémité, et en suivant exactement les indications données par Gay-Lussac et Thenard, on obtient une poudre de couleur brunâtre possédant bien les caractères indiqués par ces savants. Si l'on opère dans un tube de cuivre, comme ils l'ont conseillé, on remarque tout d'abord que le tube, fortement attaqué, a cédé une partie de sa matière que l'on retrouve dans le bore amorphe qui a subi tous les lavages indiqués. Il en est de même du ringard de fer qui a servi à remuer toute la masse. Si l'on fait cette préparation dans un tube d'or, comme le voulait Humphry Davy, ou dans un tube de platine, le même phénomène se produit, et une notable quantité du métal précieux se retrouve dans le bore.

(1) Gay-Lussac et Thenard, *Recherches physico-chimiques*, t. I, p. 276.

Nous ajouterons que, même après des lavages répétés à l'eau et à l'acide chlorhydrique, on retrouve, combinée au bore et sous forme insoluble, une quantité notable du potassium qui a été employé dans la préparation.

Enfin, le bore séché sur l'anhydride phosphorique retient toujours une certaine quantité d'eau et de l'hydrogène dont nous parlerons plus loin.

Ces faits ressortent nettement des analyses faites sur deux échantillons de bore Thenard :

	Non lavé à l'acide chlorhydrique.	Lavé à l'acide chlorhydrique.	
	N° 1.	N° 2.	N° 3.
Bore	44,1	40,70	38,47
Potassium	14,4	6,95	7,23
Cuivre	12,5	»	»
Fer	5,8	0,62	»
Acide borique hydraté	17,8	»	»
Insolubles (comprenant Az Bo)	4,9	5, 4	5, 6
	99,5		

Bore Deville et Wœhler ([1]).

On sait que Deville et Wœhler ont heureusement modifié la préparation précédente. Ils ont conseillé de jeter dans un creuset de fer, porté au rouge, un mélange d'acide borique concassé et de sodium; de recouvrir le tout d'un peu de chlorure de sodium; puis, après réaction, de couler la masse fondue dans l'acide chlorhydrique ([2]). Des lavages répétés à l'acide chlorhydrique, une dessiccation dans le vide ou dans l'hydrogène à 200° permettaient d'obtenir une poudre très légère, d'un brun verdâtre, qu'ils regardaient comme du bore amorphe impur.

([1]) Deville et Wœhler, *Annales de Chimie*, 3e série, t. III, p. 63.

([2]) Lorsque l'on fond dans un creuset de fer un mélange à molécules égales de borax et de chlorure de sodium, on obtient une scorie noire. Cette matière, reprise par l'eau, fournit une poudre noire amorphe, très abondante, soluble dans l'acide chlorhydrique et renfermant sans doute un borate ou chloroborate de fer. Cette substance est très oxydable et se colore rapidement en rouge ocreux.

La substance obtenue en suivant exactement les précautions indiquées par Deville et Wœhler (et nous avons eu l'occasion d'en préparer plus de 2kg) ne présente au microscope aucune homogénéité; elle ne fournit qu'un rendement de bore qui peut varier entre 50 et 70 pour 100.

Nous donnerons comme exemples les analyses ci-dessous:

	Lavé à l'acide chlorhydrique et séché sur P^2O^5. N° 4.	Chauffé en tube scellé à 120° avec HCl saturé. N° 5.
Bore	62,50	56,13
Acide borique trihydraté	15,65	»
Hydrogène	0,44	»
Fer	4,61	5,36
Sodium	6,63	4,76
Azoture de bore	5,84	9,12
Matières non dosées	4,33	»
	100,00	

Nous avons repris ce bore par l'acide chlorhydrique bouillant un grand nombre de fois, environ une trentaine, et nous avons séché ensuite très rapidement dans le vide sur l'acide phosphorique en grand excès ([1]). On diminue ainsi la formation de l'acide borique, et le corps le plus riche en bore que nous ayons obtenu a donné, à l'analyse, les chiffres suivants :

	N° 6.
Bore	71,97
Acide borique trihydraté	13,50
Hydrogène	non dosé
Fer	5,04
Sodium	3,89
Azoture de bore	5,28
	99,68

Si, au lieu de reprendre la masse fondue par l'acide chlorhydrique, on l'épuise par l'eau distillée, on obtient

([1]) Lorsqu'on traite le bore par une solution d'acide fluorhydrique à 60 pour 100, maintenue à l'ébbullition on obtient un produit d'une couleur plusclaire qui renferme une plus grande quantité de bore.

une poudre d'un gris noirâtre qui, d'après l'analyse, contient :

	N° 7.
Bore	32,38
Acide borique trihydraté	42,52
Fer	7,51
Sodium	10,34
Azoture de bore	2,26
Eau et hydrogène	4,10
	99,11

On voit de suite, d'après la composition de cette substance, que l'on se trouve en présence d'un mélange contenant surtout du borure de fer et du borure de sodium. Ces deux borures se détruisent partiellement en présence de l'acide chlorhydrique et finissent par donner la matière dont nous avons cité l'analyse plus haut (n° 6).

Si l'on remplace le creuset de fer par un creuset de platine ce dernier métal sera tout aussi bien attaqué, et la poudre brune obtenue dans ces conditions donnera, après épuisement par l'eau et dessiccation sur le chlorure de calcium :

	N° 8.
Bore	31,70 pour 100
Platine	4,54 »
Eau	14,10 »
Hydrogène	1,40 »
Insolubles	4,32 »
Sodium	non dosé

Le même échantillon, après une dessiccation de 48 heures sur l'anhydride phosphorique dans le vide, a donné :

Eau	0,7 pour 100
Hydrogène	1,21 »

En même temps que ces borures de sodium et de fer, il se fait une petite quantité d'un hydrure de bore solide. On peut démontrer l'existence de cet hydrure solide de différentes façons :

1° Lorsqu'on chauffe légèrement, dans le vide, le bore

amorphe et surtout celui que Deville et Wœhler appelaient *bore léger* (1), on constate un dégagement brusque et très grand de gaz hydrogène, à la température de 250° à 275°. Un second dégagement d'hydrogène beaucoup plus faible, environ le dixième du volume précédent, ne se produit qu'à 600° et doit être attribué à la décomposition de l'eau par le bore. Différents échantillons de bore Deville nous ont donné à 250° les chiffres suivants :

	Pour 100.		
Hydrogène.....	2,35	2,42	1,40
Eau..........	11,40	13,60	14,10

2° En chauffant, dans une cloche courbe, une très petite quantité de bore amorphe au milieu d'une atmosphère de gaz trifluorure de phosphore, le volume augmente beaucoup et il se produit une notable quantité de gaz hydrogène phosphoré.

Cet hydrure de bore provient vraisemblablement d'une réaction secondaire produite sur l'eau par le borure alcalin. Il se fait, dans ce cas, de la soude et de l'hydrure de bore. C'est, du reste, à la décomposition de cet hydrure par l'eau ou l'acide chlorhydrique qu'est due l'odeur caractéristique que le bore amorphe dégage dès ses premiers lavages.

Il existe aussi une quantité variable d'azoture de bore dans ces différents échantillons. Une portion de cet azoture s'est formée sans doute au moment de la préparation, et l'enrichissement des échantillons lavés un grand nombre

(1) Ce bore léger, qui passe avec beaucoup de facilité au travers des filtres, reste pendant très longtemps en suspension dans l'eau et a pu faire croire à l'existence d'une variété soluble de bore. Il donne à l'analyse les chiffres suivants :

	N° 9.
Bore	50,72
Sodium.........................	4,05
Fer............................	15,72
Azoture de bore................	8,85

de fois à l'acide chlorhydrique tient à la destruction des borures.

Enfin, ce bore amorphe renferme toujours de l'acide borique trihydraté, et parfois en quantité notable. Cela provient de l'action d'une petite quantité d'eau sur les borures de fer et de sodium.

Nous avons pu préparer le borure de fer en faisant réagir au rouge le chlorure de bore sur le fer réduit par l'hydrogène. On obtient ainsi une matière amorphe, de couleur grise, qui a la composition suivante :

	N° 10.
Fer	83,86
Bore	15,59

et qui répond à la formule BoFe (théorie Bo : 16,42; Fe : 83,58) (1).

Ce borure amorphe se décompose lentement par l'acide chlorhydrique étendu, avec dépôt insoluble ayant l'apparence du bore Deville et Wœhler.

On peut aussi obtenir un mélange riche en borure de sodium en chauffant au milieu d'une masse d'acide borique quelques fragments de sodium. En reprenant par l'eau, on obtient une poudre terne, d'un bleu verdâtre, passant à travers tous les filtres et très lente à se déposer. Cette matière ne peut pas être séchée à l'air, car elle s'oxyde avec la plus grande facilité, avec dégagement de chaleur, en fournissant de l'acide borique hydraté.

C'est à ce borure de sodium que certains échantillons de bore léger, même séchés dans l'hydrogène, doivent la propriété de s'enflammer à l'air avec une si grande facilité.

Pour obtenir cette poudre bien privée d'eau, on a placé le magma humide sous une cloche rodée en présence d'un grand excès d'anhydride phosphorique. On a fait le vide

(1) Le même borure de fer peut être obtenu cristallisé par l'action du bore sur le fer, au four électrique. HENRI MOISSAN, *Préparation et propriétés du borure de fer* (*Comptes rendus*, t. CXX, p. 713).

et, huit jours après, on a laissé rentrer de l'hydrogène pur pour éviter une action trop brusque de l'oxygène sur ce mélange facilement altérable. A l'analyse, il nous a donné la composition suivante :

	N° 11.	N° 12.
Bore	52,38	52,99
Sodium	13,36	14,11
Acide borique trihydraté	19,00	»
Azoture de bore	6,80	6,07
Hydrogène	1,62	»

Ce mélange, chauffé légèrement en présence de l'air, brûle comme le bore Deville et il s'attaque avec incandescence par le chlore au rouge en laissant un résidu de chlorure de sodium.

Il est facile, d'ailleurs, d'établir que le bore de Deville et Wœhler renferme une substance très altérable en présence de l'oxygène de l'air.

Nous avons placé un fragment de bore séché dans l'hydrogène, puis soumis à l'action du vide, en présence de $9^{cc},2$ d'air sec sur la cuve à mercure :

	cc
Volume au 25 janvier ramené à 0° et à 760^{mm}	9,2
3 février	8,0
23 février	7,8

Un échantillon du même bore placé dans l'air humide fournira un dégagement lent d'hydrogène :

	cc
Volume au 25 janvier ramené à 0° et à 760^{mm}	10,8
3 février	11,7
23 février	12,2

Il y a production d'hydrogène par suite de la décomposition de l'eau. Tous ceux qui ont manié ce bore amorphe savent, du reste, que s'il n'est pas desséché avec soin et conservé à l'abri de l'air, on retrouve, dans les flacons où il est conservé, un mélange de poudre marron et de minces lamelles d'acide borique.

Bore de Berzélius.

Nous avons analysé aussi le bore préparé par la méthode de Berzélius ([1]). Ce savant faisait réagir, dans un tube de fer, le potassium en excès sur le fluoborate du même métal. La substance obtenue dans ces conditions, lavée à l'acide chlorhydrique, donne à l'analyse, pour deux échantillons, les chiffres suivants :

	Préparé dans un tube de fer.	
	N° 13.	N° 14.
Bore	51,15	50,94
Fer	3,06	3,80
Potassium	6,00	7,30
Azoture de bore	8,75	»
Acide borique hydraté	23,07	»
	92,03	

Il y a donc encore formation de borures métalliques, que les lavages à l'acide chlorhydrique ne décomposent que partiellement.

En résumé, lorsqu'on fait réagir un métal alcalin sur l'acide borique, la réaction se fait avec un très grand dégagement de chaleur et, grâce à cette élévation de température, la majeure partie du bore qui a été mise en liberté se combine à l'excès du métal alcalin et au vase métallique dans lequel se fait la réaction. Lorsqu'on épuise ensuite par l'eau et l'acide chlorhydrique, on obtient, après dessiccation, un mélange de bore, de borure de sodium, de borure de fer, d'hydrure de bore, d'azoture de bore et d'acide borique hydraté. C'est ce mélange qui a été regardé jusqu'ici comme étant le bore amorphe.

Préparation du bore amorphe.

Électrolyse. — L'électrolyse des différents composés du bore ne nous a pas fourni de résultats importants. On sait

([1]) Berzélius, *Traité de Chimie,* 2e édition française, t. I, p. 300.

depuis longtemps que l'acide borique anhydre ne conduit pas le courant électrique. Si l'on électrolyse le borate de sodium fondu ([1]) qui, lui, est bon conducteur, on met d'abord du sodium en liberté, le métal alcalin réagit sur l'acide borique et l'on se retrouve dans les conditions que nous avons étudiées précédemment.

On peut cependant rendre conductrice une masse d'acide borique en fusion, en y ajoutant 20 pour 100 de son poids de borate de sodium. Un courant de 35 ampères, traversant ce liquide pâteux, met en liberté, au pôle négatif, une petite quantité de sodium qui s'unit aussitôt à l'électrode de platine pour former un alliage facilement fusible. Autour du pôle positif, on voit se dégager des bulles d'oxygène et se former un nuage de bore amorphe qui reste en suspension dans la masse fondue. Peu d'instants après, l'acide borique s'illumine vivement et la poudre disparaît. Dans les conditions où l'on opère, à la température de 1200°, la majeure partie du bore mise en liberté se recombine à l'oxygène avec une incandescence très vive. A cette haute température, l'oxygène est soluble dans l'acide borique. C'est une très belle expérience, mais le rendement en bore est des plus minimes. La poudre légère, de couleur marron clair, que l'on obtient après lessivage à l'eau bouillante, présente toutes les qualités du bore pur, mais sa quantité a été trop faible pour en déterminer la composition. Sa couleur est un peu moins foncée que celle du bore dont nous allons donner les propriétés, ce qui tient vraisemblablement à sa grande ténuité.

Action du magnésium sur l'acide borique. — Les résultats fournis par ces différents essais nous ont alors amené à reprendre l'étude de l'action du magnésium sur l'acide borique.

([1]) W. Hampe, *Électrolyse du borate de sodium* (*Chem. Zeit.*, t. XII, p. 841).



Phipson [1], en étudiant la réduction des composés oxygénés, est le premier qui ait fait réagir le magnésium sur l'acide borique. Il a obtenu une masse noirâtre, ne dégageant pas de gaz au contact de l'eau, dont il n'a pas poursuivi l'étude.

Peu de temps après, Geuther [2] réduisit le fluoborate de sodium par le magnésium. Dans cette préparation, il se forme encore un borure alcalin, ainsi que dans le procédé classique de Berzélius.

La même remarque peut s'appliquer à l'action du magnésium sur le borate de soude étudié par Gattermann [3].

En 1879, Francis Jonnes [4], dans un travail important, étudia la préparation de l'hydrogène boré impur qu'il obtint dans la décomposition par l'eau et par l'acide chlorhydrique d'un borure de magnésium préparé par l'action du magnésium sur l'acide borique. Dans ce premier travail, ainsi que dans celui publié deux années après, en collaboration avec Taylor [5], il eut soin d'ajouter toujours à l'acide borique un excès de magnésium ; il fit remarquer seulement que, quand il chauffait trop le mélange, il obtenait une masse d'un brun marron qui renfermait une très grande quantité d'azoture de bore.

Dans ses importantes recherches sur l'action du magnésium sur les composés oxygénés, M. Winckler [6] a repris dernièrement l'étude de la réduction de l'acide borique par le magnésium. M. Winckler a toujours fait réagir la quantité de magnésium, nécessaire théoriquement, pour enlever tout l'oxygène de l'anhydride borique; parfois il employait même une quantité double de poudre de magné-

---

(1) Phipson, *London roy. Society*, t. XIII, p. 217.
(2) Geuther, *Jahresberichte*, p. 126 ; 1865.
(3) Gattermann, *Berichte*, p. 195 ; 1890.
(4) F. Jonnes, *Journal of the chemical Society*, t. XXXV, p. 41.
(5) F. Jonnes et Taylor, *Journal of the chemical Society*, t. XXXIX, p. 213 ; 1881.
(6) Winckler, *Berichte*; 24 février 1890.

sium. Dans tous les cas, comme ce savant l'a d'ailleurs remarqué, il se produit un mélange de bore et de borure de magnésium.

Dans quelques cas déterminés, M. Winckler a donné la formule de ces borures. Il établit qu'il peut se former deux borures : l'un de formule Mg^9Bo^2, et un autre Mg^5Bo^2. Le plus riche de ces composés renfermait 54 pour 100 de bore.

La réaction est tout autre si, au lieu d'employer la quantité de magnésium nécessaire théoriquement pour réduire l'anhydride borique, on ne met en réaction qu'un poids beaucoup plus faible. Dans ce dernier cas, il se fait surtout du bore accompagné d'un borate de magnésie cristallisé et d'un borure non décomposable par l'eau. Le borate de magnésie cristallisé est insoluble dans l'eau et soluble dans l'acide chlorhydrique.

Nous devons dire tout d'abord, pour expliquer les divers gences que présentent les expériences des différents savants cités plus haut, qu'il existe deux borures de magnésium. L'un de ces borures est instable, décomposable par l'eau avec dégagement d'hydrogène et d'hydrogène boré, et l'autre, non décomposable par l'eau, n'est pas attaqué par les acides chlorhydrique et azotique.

Nous avons obtenu ce dernier composé très bien cristallisé.

On comprend que l'on pourra arriver, par des lavages réitérés à l'eau et à l'acide chlorhydrique, à séparer facilement le borate et le borure instable. La formation de l'autre borure devra être évitée autant que possible.

Préparation du bore amorphe. — Le magnésium employé était en tournure très fine, préparée spécialement pour l'éclairage des objets à photographier. On le débarrasse d'abord des parcelles de fer qu'il peut contenir au moyen d'un aimant. Il est bon de s'assurer aussi que ce magnésium est exempt, dans sa masse, de silicium et de fer.

L'acide borique doit avoir été refondu récemment au

creuset de platine ; il est très important qu'il ne contienne pas d'eau.

Il faut rechercher aussi si cet acide borique ne renferme ni soude, ni chaux, ni silice, impuretés qui se rencontrent très souvent dans les acides du commerce.

Cet acide borique, pulvérisé, est mélangé intimement au magnésium dans les proportions suivantes :

Acide borique	210^{gr}
Magnésium	70^{gr}

Cette proportion de magnésium répond seulement au tiers du poids du métal nécessaire pour enlever tout l'oxygène de l'acide. La réaction va donc se faire en présence d'un grand excès d'anhydride borique ([1]). Le mélange, tassé dans un creuset de terre n° 14, est placé dans un fourneau Perot porté préalablement au rouge vif. Après quatre à cinq minutes, la réaction se produit et elle est accompagnée d'un grand dégagement de chaleur, car le creuset atteint le rouge blanc. Lorsque l'acide borique est bien privé d'eau, on n'entend pas de bruissement ([2]). On laisse encore dix minutes au feu, puis on retire le creuset, toujours muni de son couvercle, et, après refroidissement, on trouve à l'intérieur un culot qui souvent peut se détacher avec facilité.

En brisant le culot, on voit, sur la partie extérieure,

([1]) L'excès d'acide borique sert aussi à maintenir le bore, qui va se produire à haute température, au milieu d'un corps liquide. On évite ainsi l'action de l'azote. En employant une quantité de magnésium qui correspond aux deux tiers de l'oxygène de l'acide borique, il reste, après l'expérience, une masse caverneuse qui nous a fourni un échantillon de bore renfermant une notable quantité d'azoture.

	1.	2.	3.	4.
Bore total	85,71	85,06	85,02	87,23
Magnésium	6,31	5,04	4,64	3,38
Azoture de bore	5,84	4,19	3,27	6,88

([2]) Si l'on emploie de l'acide borique contenant de l'eau, il se produit une violente explosion, au moment où le mélange est projeté dans le creuset porté au rouge.

une coloration noire, peu épaisse, tandis que toute la partie centrale plus ou moins caverneuse possède une couleur marron; toute la masse est imprégnée de cristaux blancs de borate de magnésie. On sépare avec soin toute cette partie marron, et, après l'avoir réduite en poudre fine, on la fait bouillir avec un grand excès d'eau et d'acide chlorhydrique pur jusqu'à épuisement d'acide borique. Enfin elle est reprise cinq à six fois par l'acide chlorhydrique pur bouillant.

Chacun de ces traitements à l'acide dure plusieurs heures. Le résidu est lavé à l'eau distillée, repris par une solution bouillante de potasse alcoolique à 10 pour 100 et repris à nouveau par l'eau distillée. Enfin, après décantation, il est traité par l'acide fluorhydrique à 50 pour 100. Ce dernier traitement se fait dans un alambic de platine, muni d'un réfrigérant à reflux, à la température de l'ébullition de l'acide et pendant trois ou quatre heures. La matière, lavée à l'eau par décantation jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de réaction acide, est étendue ensuite sur des plaques poreuses de biscuit et séchée dans le vide en présence d'un grand excès d'acide phosphorique.

On obtient ainsi une poudre marron très ténue, ne contenant ni eau, ni hydrogène, ni acide borique; elle est inaltérable à l'air; son rendement, par rapport au magnésium employé, est environ de 42 pour 100, et, à l'analyse, elle nous a fourni les chiffres suivants :

	1.	2.	3.
Bore	93,97	94,42	95,00
Magnésium	3,75	4,05	2,28
Insoluble	1,60	1,26	1,18
	99,42	99,73	99,46

La petite quantité de magnésium que l'on rencontre encore dans cette substance s'y trouve à l'état de borure, et l'on ne peut s'en débarrasser qu'en reprenant cette poudre par l'acide borique en fusion.

Pour cela, on mélange ce bore avec cinquante fois son

poids d'anhydride borique en poudre, on le place dans un creuset de terre, en ayant soin de le maintenir entre deux couches d'anhydride borique, et l'on chauffe comme précédemment. Le culot est repris dans les mêmes conditions que celles que nous venons d'indiquer, sauf que les derniers traitements peuvent durer un temps beaucoup plus court. Il reste finalement une poudre marron, un peu plus claire que la précédente, ne contenant plus que des traces de magnésium et une très petite quantité d'une matière noire insoluble qui renferme un peu d'azoture de bore.

D'après son analyse, elle contient :

Bore	98,30
Magnésium	0,37
Insoluble	1,18
	99,85

Enfin, lorsqu'on veut obtenir le bore pur et complètement exempt d'azoture, on dispose l'expérience de la façon suivante :

A chaque action du magnésium sur l'acide borique, on emploie, pour éviter la présence de l'azote du foyer, un creuset brasqué avec un mélange en poudre fine d'acide titanique et de charbon, ainsi que l'ont indiqué Deville et Wœhler dans leurs recherches sur le titane. On obtient alors une poudre de couleur marron qui renferme une quantité de bore dont la teneur peut varier entre 99,2 et 99,60. Ce bore ne contient, comme impuretés, que des traces de silicium, de fer et de magnésium.

Si l'on n'a pas eu soin de séparer du culot la partie extérieure noire, dont nous avons déjà parlé, le bore préparé dans ces conditions peut contenir une petite quantité de carbone ou d'un carbure de bore noir cristallisé (de 1 à 1,5 pour 100) dont l'existence a été déjà indiquée par M. Joly [1] et que nous avons préparé en notable quantité au four électrique.

[1] H. Joly, *Comptes rendus*, t. XCVII, p. 456.

Le charbon provient de la réduction de l'oxyde de carbone du foyer par le bore amorphe. On l'évite en ne prenant que la partie centrale du culot, qui possède une belle couleur marron.

Enfin, on peut opérer la réduction de l'acide borique par le magnésium dans des nacelles de porcelaine placées dans un tube de même substance traversé par un courant d'hydrogène sec et exempt d'azote. Les lavages se font comme il a été indiqué plus haut, et l'on obtient, dans ce cas, un bore bien exempt de carbone et d'azoture, mais dont le rendement est très faible. Cette délicate préparation nous a donné un bore pur ne contenant plus ni carbone ni azote.

ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS DU BORE AMORPHE.

Propriétés physiques. — Le bore amorphe est une poudre de couleur marron clair, tachant les doigts et pouvant être agglomérée par une forte pression. Sa densité est de 2,45. A la température fournie par l'arc électrique, ce bore est infusible. Maintenu dans une atmosphère d'hydrogène à une température voisine de 1500°, il s'agglomère légèrement sans prendre de consistance et augmente de densité.

Sa conductibilité électrique est très faible; pour la mesurer, on a comprimé une pastille de bore entre deux plaques de cuivre placées dans un tube de verre de diamètre connu. On a déterminé ensuite la résistance et déduit sa résistance spécifique a de la formule $R = al$. Nous avons trouvé, pour $l = 8^{mm},5$ et $s = 2^{mm},27$, $R = 300$ mégohms.

On en déduit

$$a = 801 \text{ mégohms.}$$

Propriétés chimiques. — Dans l'air, le bore prend feu à la température de 700° (¹). Chauffé fortement dans un

(¹) Les différentes températures indiquées dans cette Note ont été déterminées au moyen de la pince thermo-électrique de M. Le Chatelier.



tube à essai, puis projeté dans l'atmosphère, il produit de brillantes étincelles.

Chauffé dans un courant d'oxygène, il brûle avec une lumière tellement intense que l'œil ne peut en supporter l'éclat. Dans une chambre noire, cette incandescence paraît verte et produit peu de rayons chimiques, car elle ne remplace pas la lumière du magnésium pour la photographie. Dans ces différentes expériences, le bore ne brûle pas entièrement; la couche d'acide borique qui se produit ne tarde pas à limiter la réaction.

La combinaison avec le soufre se produit, avec une très belle incandescence, à la température de 610°; il se fait du sulfure de bore décomposable par l'eau avec production d'hydrogène sulfuré.

Le sélénium réagit à une température plus élevée et sans incandescence; il se produit un séléniure décomposable par l'eau avec dégagement d'hydrogène sélénié [1]. Cette action du soufre et du sélénium sur le bore fournit une bonne méthode de préparation du sulfure et du séléniure.

Le tellure peut être fondu au milieu du bore amorphe sans s'y combiner.

Le bore prend feu dans une atmosphère de chlore sec à la température de 410°. L'incandescence est très vive, et il distille du chlorure de bore. Si le bore amorphe contient une petite quantité de carbone ou de borure de carbone, il reste, dans la nacelle, un léger résidu noir. En même temps, il se dépose, dans le tube, des traces de chlorure de magnésium et de chlorure ferrique.

Le brome se combine avec incandescence au bore amorphe vers 700° en donnant du bromure de bore.

L'eau de brome attaque lentement le bore amorphe à la température ordinaire. Si le bore renferme encore du borure de magnésium, l'attaque est beaucoup plus vive et se fait avec un dégagement de chaleur notable.

---

[1] SABATIER, *Sur le séléniure de bore* (*Comptes rendus*, t. CXII, p. 1000).

Le bore pur est attaqué plus rapidement par un mélange de brome et d'une solution aqueuse de bromure de potassium.

Sur la grille à gaz, à la température de 950°, le bore amorphe n'a pas été attaqué par la vapeur d'iode; la combinaison ne s'est pas produite davantage dans un tube de porcelaine chauffé à 1250°.

L'eau iodée est sans action sur le bore.

Le bore ne se combine directement à l'azote qu'à une température très élevée. A 900°, dans un courant d'azote pur et sec, le bore n'a fourni, après plusieurs heures, que des traces d'azoture. A 1230°, la combinaison se produit avec une bien plus grande facilité.

La vapeur de phosphore ne réagit pas à 750° sur le bore amorphe; il en est de même de l'arsenic; l'antimoine, maintenu à son point de fusion, ne s'y combine pas.

Le carbone et le silicium fortement chauffés ne paraissent pas s'unir au bore. Cependant, sous l'action de l'arc électrique dans une atmosphère d'hydrogène, le bore peut se combiner au carbone et produire un borure de carbone cristallisé (1).

Les métaux alcalins peuvent être distillés sur le bore amorphe sans donner trace de combinaison. Le magnésium, au contraire, fournit un borure au rouge sombre.

Le fer et l'aluminium ne se combinent au bore qu'à haute température, tandis que l'argent et le platine s'y unissent avec plus de facilité. Nous poursuivons l'étude détaillée de l'action du bore sur les différents métaux.

Les acides réagissent avec énergie sur le bore. A 250°, l'acide sulfurique est réduit avec production d'acide sulfureux. L'acide nitrique monohydraté, en présence d'un excès de bore, s'y combine avec incandescence. L'anhydride phosphorique est réduit à la température de 800° avec dégagement de phosphore. L'acide arsénieux et l'acide

(1) H. MOISSAN, *Préparation et propriétés du borure de carbone* (*Comptes rendus*, t. CXVIII, p. 556).



arsénique sont réduits de même au rouge sombre, avec formation d'un anneau d'arsenic. Une solution chaude d'acide iodique dégage de l'iode au contact du bore. Un mélange de bore et d'acide iodique cristallisé, légèrement chauffé, devient incandescent avec formation d'intenses vapeurs d'iode. L'acide chlorique en solution est ramené à l'état d'acide chloreux.

Les hydracides réagissent avec plus de difficulté. L'acide fluorhydrique gazeux a besoin d'être porté au rouge sombre pour attaquer le bore et se dédoubler en hydrogène et fluorure de bore. L'acide chlorhydrique gazeux ne réagit qu'au rouge vif; sa solution, saturée à 0°, n'a pas d'action sur le bore amorphe.

Enfin, l'acide iodhydrique gazeux ne réagit point sur le bore pur à une température comprise entre 1200° et 1300°.

Le gaz acide sulfureux est réduit par le bore à une température inférieure au rouge; il se produit de l'acide borique et des vapeurs de soufre.

La vapeur d'eau ne réagit pas sur le bore au-dessous du rouge; mais, aussitôt que l'incandescence a été déterminée en un point, la décomposition se produit avec violence : il se forme de l'acide borique et il se dégage de l'hydrogène.

A une température voisine de 1200°, l'oxyde de carbone est réduit par le bore amorphe avec formation d'acide borique et dépôt de charbon.

A la température d'un bon feu de forge, la silice en fusion est réduite par le bore.

Le bore, chauffé au rouge sombre dans un tube de verre traversé par un courant de protoxyde d'azote, devient incandescent, fournit de l'azoture de bore et de l'acide borique.

Dans les mêmes conditions de température, le bioxyde d'azote ne produit rien.

Les oxydes métalliques peuvent être réduits plus facilement par le bore que par le carbone. Lorsqu'on chauffe, par exemple, dans un tube de verre, un mélange d'oxyde

de cuivre et de bore, le dégagement de chaleur est tellement grand que le verre fond immédiatement. Le protoxyde d'étain, la litharge, l'oxyde d'antimoine, l'oxyde de bismuth sont réduits aussitôt qu'on les chauffe légèrement, et toute la masse devient incandescente.

Le bioxyde de plomb, pulvérisé au mortier avec du bore, détone violemment. Le sesquioxyde de fer et le protoxyde de cobalt sont réduits au rouge vif. Les oxydes alcalino-terreux ne sont pas attaqués. Enfin, l'hydrate de potasse, fondu en présence du bore amorphe, produit un violent dégagement d'hydrogène.

L'avidité du bore pour l'oxygène peut encore se démontrer en faisant un mélange de bore amorphe, de soufre et d'azotate de potasse. On obtient, dans ces conditions, une véritable poudre, qui déflagre au-dessous du rouge sombre.

On peut encore mettre en évidence cette affinité du bore pour l'oxygène, en laissant tomber sur du chlorate de potassium en fusion quelques parcelles de bore amorphe. La combustion se produit avec une lumière éblouissante. C'est même une très belle expérience de cours.

L'action du bore sur certains fluorures métalliques est très énergique. Avec les fluorures alcalins et alcalino-terreux, il n'y a pas de réaction au rouge vif. Le fluorure de zinc est réduit par le bore au rouge sombre avec production de fluorure de bore. Le fluorure de plomb se réduit, de même, en produisant une vive incandescence. Si la quantité de bore est un peu grande, il y a déflagration du mélange. Quant au fluorure d'argent, il réagit à froid par simple contact, dans un mortier, avec incandescence et détonation.

Les chlorures alcalins et alcalino-terreux ne sont point attaqués par le bore. Les chlorures de zinc et de plomb ne réagissent pas au rouge; au contraire, le protochlorure de mercure, mélangé de bore, produit, vers 700°, du chlorure de bore et des vapeurs de mercure.

Les iodures de plomb, de zinc, de cadmium et de cuivre,

chauffés avec du bore dans un tube de verre, ne sont pas réduits. Les iodures d'étain et de bismuth le sont avec facilité.

Les sulfates de potassium et de sodium fondus dans un tube de verre sont réduits par le bore au rouge sombre. L'incandescence est très vive, et il se produit un sulfure alcalin. Les sulfates de cadmium et de baryum sont réduits de même dans un tube de verre avec incandescence. Une partie du soufre se volatilise, et il reste un sulfure métallique.

Bien que l'affinité du bore pour l'oxygène soit très grande, on peut cependant maintenir le bore dans un bain de nitrate alcalin en fusion à 400° sans qu'il y ait réaction. Ce n'est qu'au moment où l'oxygène commence à se dégager que l'attaque se produit.

Avec l'azotite de potassium en fusion, la décomposition est accompagnée d'un grand dégagement de chaleur et de lumière.

Le carbonate de soude est réduit au rouge sombre par le bore avec une vive incandescence. Pour le carbonate de potasse, la réduction se fait à une température plus élevée. Les carbonates de calcium et de baryum ne sont pas décomposés.

Les arsénites et les arséniates sont réduits au rouge sombre avec incandescence. Il en est de même des chromates.

Nous indiquerons aussi une action curieuse qu'exerce le bore amorphe sur un certain nombre de solutions métalliques. Le bore amorphe réduit à froid une solution de permanganate de potassium; pour peu qu'on élève la température, la décoloration est complète. Il ramène une solution de chlorure ferrique à l'état de chlorure ferreux. Une solution d'azotate d'argent est réduite avec production de très beaux cristaux d'argent métallique. Le chlorure de palladium est réduit de même en quelques minutes à la température ordinaire; avec le chlorure de

platine, la réaction commence à froid et est accélérée par une légère élévation de température.

Enfin, si l'on projette quelques parcelles de bore dans une solution de chlorure d'or, la réduction à froid est instantanée.

Analyse des différents échantillons de bore.

Bore. — Le bore a été dosé à l'état de borate de chaux après entraînement par l'alcool méthylique, ainsi que je l'ai indiqué aux *Comptes rendus de l'Académie des Sciences* (*Sur le dosage du bore,* par M. Henri Moissan, t. CXVI, p. 1087).

Dosage de l'eau. — Dans la dessiccation du bore Deville, quelles que soient les précautions employées, il est impossible d'éviter la formation d'une certaine quantité d'acide borique $Bo(OH)^3$, dont la déshydratation ne se produit pas dans le vide, sur l'anhydride phosphorique, même à 200°.

Par suite le bore Deville retient donc toujours une certaine quantité d'eau.

Le dispositif adopté pour le dosage de cette eau était le suivant : un poids déterminé de bore (environ un gramme) était placé dans une nacelle de porcelaine, disposée au milieu d'un tube de verre de Bohême chauffé sur une petite grille à analyse. Un courant d'hydrogène pur et sec traversait l'appareil. Cet hydrogène était privé des traces d'oxygène qu'il pouvait contenir par un tube à cuivre et des traces d'azote par un tube renfermant un mélange d'acide titanique et de charbon. A l'avant du tube de Bohême se trouvait un tube témoin à acide phosphorique et à la sortie deux tubes à ponce sulfurique et un nouveau tube témoin. Après les pesées, on chauffait pendant une heure le bore dans un courant d'hydrogène. L'augmentation de poids des tubes à ponce sulfurique donnait la quantité d'eau contenue dans le bore mis en expérience.

Du poids de l'eau, on déduisait par le calcul la quan-

tité d'acide borique $Bo(OH)^3$ contenue dans 100 parties de bore. Ce chiffre était vérifié par le dosage direct de l'acide borique préexistant dans le même échantillon. Les chiffres obtenus par ces deux méthodes étaient très voisins.

Dosage de l'acide borique libre. — Un poids connu de bore était introduit dans le petit ballon de l'appareil à dosage dont nous avons parlé précédemment et, par de simples additions d'alcool méthylique, on entraînait l'acide borique préexistant dans un lait de chaux. Le dosage de l'acide borique était terminé par la calcination du mélange de chaux et de borate de chaux.

Dosage de l'hydrogène. — Lorsque l'on chauffe le bore, préparé par l'action d'un métal alcalin sur l'acide borique, on constate toujours un dégagement très net d'hydrogène. Ce dégagement gazeux se fait en deux périodes. Le premier départ se produit à une température voisine de 100° et doit être attribué à la décomposition d'un hydrure de bore; le second se rencontre vers le rouge sombre, il est moins brusque et doit être rapporté à l'action de l'eau de l'hydrate borique sur le bore.

Un poids donné de bore était enfermé dans un tube en verre de Bohême dont une extrémité était scellée et don l'autre était en communication avec une trompe à mercure. On recueillait le gaz hydrogène qui était ensuite mesuré et ramené à 0° et à 760. On s'était assuré au préalable par une analyse eudiométrique que cet hydrogène était pur.

La décomposition pouvait se faire dans un bain d'huile ou de nitrates, et dans quelques expériences on a recueilli et pesé dans des tubes à ponce sulfurique la vapeur d'eau qui se dégageait en même temps.

Dosage du fer, du sodium et de l'azoture. — Ce dosage peut être fait sur un gramme environ de bore. L'attaque se fait au moyen d'acide nitrique étendu et dans un verre de Bohême d'assez grande dimension, car le liquide mousse beaucoup. Quelques additions d'alcool

méthylique permettent de chasser l'acide borique. On jette sur un double filtre taré et le résidu, d'un blanc grisâtre, obtenu après lavage à l'eau, peut être regardé comme formé d'azoture de bore.

Le liquide filtré est concentré et le fer est précipité par l'ammoniaque. Ce fer est ensuite remis en solution et dosé par le permanganate. Nous avons été forcé, dans ce cas, d'employer une méthode volumétrique parce que le précipité de sesquioxyde obtenu précédemment est explosif et déflagre lorsqu'on cherche à le calciner.

Après filtration pour séparer le sesquioxyde de fer, le liquide est additionné d'acide sulfurique, puis évaporé dans une capsule de platine. On dessèche lentement et l'on calcine le sulfate alcalin, du poids duquel on peut déduire la teneur en sodium.

Le potassium a toujours été dosé après précipitation à l'état de chloroplatinate.

Pour vérifier les résultats obtenus, on a dosé également les alcalis par une attaque au chlore et une calcination après traitement par l'acide sulfurique. Ce procédé, moins long, donne parfois des chiffres un peu plus faibles.

Dosage du platine et du cuivre. — L'attaque a été faite par l'acide azotique étendu comme nous venons de l'expliquer plus haut. Le platine a été précipité à l'état de chloroplatinate et le cuivre dosé par le procédé électrolytique de M. Riche.

CONCLUSIONS.

En résumé, lorsque l'on fait réagir un métal alcalin sur l'acide borique, la réaction se fait avec un très grand dégagement de chaleur, et grâce à cette élévation de température, la majeure partie du bore qui a été mise en liberté se combine à l'excès du métal alcalin et au vase métallique dans lequel se fait la réaction. Lorsque l'on épuise ensuite par l'eau et l'acide chlorhydrique, on obtient, après dessiccation, un mélange de bore, de borure de sodium,



de borure de fer, d'hydrure de bore, d'azoture de bore et d'acide borique hydraté. C'est ce mélange qui a été regardé jusqu'ici comme étant le bore amorphe.

La poudre de magnésium, chauffée en présence d'un excès d'acide borique, fournit un mélange de bore, de borate de magnésie et de borure de magnésium. Par des lavages successifs aux acides, on élimine le borate et la majeure partie du borure. En reprenant à nouveau par l'acide borique en fusion, on oxyde ce qui reste de borure et l'on obtient, après lavage, le bore amorphe ne contenant plus qu'une très faible quantité d'azoture.

Lorsque l'on veut éviter la présence de ces traces d'azoture de bore, on doit opérer dans l'hydrogène ou brasquer les creusets à l'acide titanique, et dans ces conditions on prépare le bore amorphe pur.

Le bore se combine avec plus de facilité aux métalloïdes qu'aux métaux; il a une grande affinité pour le fluor, le chlore, l'oxygène et le soufre. C'est un réducteur plus énergique que le carbone et le silicium, car il déplace au rouge l'oxygène de la silice et celui de l'oxyde de carbone; il permettra vraisemblablement des réductions plus faciles que celles obtenues jusqu'ici par le charbon.

Son action sur les oxydes métalliques facilement réductibles par le charbon est très violente; il réagit de même avec beaucoup de facilité sur un très grand nombre de sels; enfin, il ne se combine directement à l'azote qu'à une température très élevée.

Par l'ensemble de ses propriétés le bore se rapproche nettement du carbone.

ERRATA.

Page 32, *au lieu de :* **Éther diméthylique.** $\begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ CH^2.HO \end{array}$ *lire :* **Éther diméthylique.** $\begin{array}{l} CH^3 \\ CH^3 \end{array}\!\!>O.$

NOUVELLE MÉTHODE DE DÉTERMINATION DU RAPPORT $\frac{C}{c}$ POUR L'AIR ET D'AUTRES GAZ;

PAR M. G. MANEUVRIER.

CHAPITRE I.

PRINCIPE DE LA MÉTHODE ET DE L'APPAREIL.

Objet du Mémoire. — Importance du rapport des deux chaleurs spécifiques des gaz. — Objections générales aux méthodes antérieures. — Principe de ma méthode. — Principe de mon appareil. — Formule expérimentale de ma méthode. — Analogie de mes recherches avec quelques travaux ou essais antérieurs.

I. *Objet du Mémoire.* — Depuis longtemps les physiciens se sont appliqués à déterminer, pour l'air et les autres gaz, la valeur du rapport γ des deux chaleurs spécifiques C et c, à pression constante et à volume constant [1]. Malgré la variété des expériences déjà réalisées et l'habileté des expérimentateurs, les nombres obtenus présentent entre eux une notable divergence : elle s'élève, pour l'air, par exemple, jusqu'à $\frac{1}{80}$ de la valeur moyenne. C'est pourquoi j'ai cru utile d'entreprendre une nouvelle série de mesures par une méthode qui m'a semblé à la fois plus simple et plus sûre que les méthodes antérieures.

II. *Importance du rapport* γ. — L'intérêt qui s'est attaché à la détermination de γ est dû à l'importance qu'a

(1) Ce rapport est désigné par les lettres K ou k dans les anciens Mémoires français et dans les Mémoires modernes étrangers; j'adopte la notation γ, qui est généralement employée de nos jours par les physiciens français.

prise ce rapport parmi les constantes de la Physique moderne. Ce fut Laplace qui en donna la première idée, en démontrant qu'il faut multiplier par $\sqrt{\gamma}$ la vitesse du son dans l'air, *calculée* d'après la formule de Newton, afin de la rendre concordante avec la vitesse *mesurée* directement. Puis Dulong, Masson, Regnault, M. Berthelot et d'autres physiciens firent remarquer qu'il n'y a pas de méthode *pratique* pour mesurer directement c : si donc on veut arriver expérimentalement à la connaissance de ce coefficient, qui est fondamental dans la Thermodynamique des gaz, il faut nécessairement le déduire de C et de γ, mesurés directement [1]. Enfin cette importance s'est accrue, au fur et à mesure des progrès de la Thermodynamique, par les relations mathématiques qu'on a établies entre γ et l'équivalent mécanique de la calorie, ainsi que tous les coefficients thermiques.

L'historique de ces recherches est fort intéressant, mais il sortirait du cadre du présent Recueil. Je me bornerai donc à exposer ici mes propres recherches [2].

III. *Objections générales aux méthodes antérieures.* — En dehors des causes d'erreurs ou d'incertitude particulière aux Méthodes antérieurement appliquées à la détermination de γ, il y a des objections générales à leur faire, l'une d'ordre théorique et les autres d'ordre expérimental.

1° En premier lieu, toutes les méthodes directes et toutes les méthodes indirectes sont fondées sur l'application aux gaz réels de formules qui n'ont été démontrées ou admises que pour le gaz parfait. On commet donc

---

(1) Cette opinion ne me semble pas infirmée par deux méthodes de détermination directe de c qui ont été imaginées depuis : l'une, simplement indiquée par Ch. Akin en 1864 ; l'autre, très ingénieuse d'ailleurs, réalisée par M. J. Joly en 1891.

(2) Voir cet Historique *in extenso* dans la Thèse de doctorat de M. G. Maneuvrier, publiée chez Gauthier-Villars (1895).



nécessairement une erreur en substituant aux coefficients théoriques, dans ces formules, des données numériques fournies par l'expérience. Aucun des expérimentateurs, sauf Röntgen, ne paraît s'être préoccupé du défaut originel de ces méthodes, et Röntgen, qui l'a signalé nettement, n'a pas cherché à en corriger les effets. Ceux-ci sont d'autant plus marqués que l'on a introduit dans les formules des valeurs numériques plus notables des grandeurs à mesurer. Cazin a démontré que la loi de détente des gaz réels n'est exprimée à peu près exactement par l'équation de Laplace que pour de *faibles surpressions initiales*, tandis qu'elle en diverge notablement pour des surpressions un peu fortes. L'emploi des formules adiabatiques à termes finis, qui a donné aux expérimentateurs l'*illusion* de pouvoir faire varier les paramètres dans des limites étendues, est donc *moins légitime* que l'emploi desformules approchées, à termes très petits, dont le type est la formule *dite* de Clément et Desormes

$$\gamma = \frac{h_i}{h_i - h_m}, \tag{1}$$

2° Les objections d'ordre expérimental, qui sont communes à toutes les méthodes directes, sont relatives à l'imparfaite réalisation de deux conditions essentielles :
l'adiabatisme de la transformation (détente ou compression) que l'on fait subir aux gaz en expérience;
le maintien de la constance des conditions ambiantes de température et de pression, pendant la durée de la transformation.

Il est vrai que les expérimentateurs ont porté leurs efforts, soit sur les précautions à prendre pour assurer l'isolement thermique de l'enceinte à gaz, soit sur la correction des effets du rayonnement extérieur, soit sur le choix des circonstances de lieu et de temps les plus favorables à la constance de la température et de la pression ambiantes;

mais ils ont négligé, dans une certaine mesure, le facteur essentiel du succès, je veux dire la rapidité de l'expérience. Il est évident, en effet, que la meilleure, sinon la seule manière d'annuler ces causes d'erreur ou de les réduire au minimum, c'est de réduire au minimum la durée totale de l'expérience.

Laplace évaluait à *une tierce sexagésimale,* c'est-à-dire à $\frac{1}{60}$ de seconde, la durée des phases de compression et de décompression successives que subit l'air atmosphérique sur le passage des ondes sonores, et c'est cette courte durée qu'il considérait comme une preuve et une condition de l'adiabatisme de la transformation. Or, l'étude des recherches faites jusqu'à ce jour montre combien peu les expérimentateurs ont cherché à se rapprocher de cette limite. Pour ceux qui ont appliqué directement les formules adiabatiques, la durée totale de l'expérience se réduisait à la durée de la transformation elle-même, et celle-ci ne pouvait pas descendre au-dessous du minimum qui était nécessaire pour réaliser une détente *complète* ou une détente *de grandeur donnée :* or elle n'a guère été inférieure à 0,2 ou 0,3 seconde. Pour ceux qui ont appliqué la méthode dite *de Clément et Desormes,* la durée totale de l'expérience s'allongeait de celle de la phase de retour à la température initiale : aussi était-elle de 10 minutes du temps de Gay-Lussac, et elle est allée jusqu'à 30 minutes dans les expériences si soignées de Röntgen. On conçoit que le luxe des précautions qu'on a employées pour se mettre à l'abri des variations atmosphériques n'était pas un luxe inutile.

3° Quant aux méthodes indirectes, elles n'échappent à ces dernières causes d'erreur que pour retomber dans d'autres de même nature et de même importance; car la mesure de grandeurs, telles que la vitesse du son dans les gaz ou l'équivalent mécanique de la calorie, comporte aussi certaines approximations, et celles-ci sont transportées

ensuite dans la valeur de γ qu'on en déduit au moyen des formules.

IV. *Principe de ma méthode.* — Dans le choix d'une méthode de détermination de γ, j'ai donc porté toute mon attention d'abord sur ces deux points : éviter l'emploi d'une formule ne s'appliquant rigoureusement qu'au gaz parfait; réduire *à un instant* la durée de l'expérience; et j'ai considéré, en outre, comme essentiel d'empêcher toute rentrée ou sortie de gaz pendant la durée de la transformation.

1° *Compression d'une masse constante de gaz.* — J'ai opéré sur une masse constante du gaz que j'ai comprimée adiabatiquement dans un vase clos, à l'aide d'un piston solide : j'ai supprimé ainsi la double cause d'incertitude qui est commune à toutes les méthodes genre Clément et Desormes, sauf celle de Regnault, à savoir l'altération chimique et la perturbation thermique du gaz soumis à la transformation.

2° *Emploi de la formule de Reech.* — J'ai dirigé mon expérience de manière à pouvoir en exprimer les données à l'aide de la deuxième formule de Reech

$$\gamma = \frac{dp_q}{dp_t}, \tag{2}$$

(dont on sait l'origine et dont j'expliquerai ci-dessous le sens). Cette formule, ayant été établie *pour une substance quelconque,* peut légitimement être appliquée à une transformation d'un gaz réel, à la condition, toutefois, qu'on reste dans les limites où l'on peut *pratiquement* introduire dans une formule à termes différentiels des variations *finies* des variables. J'ai pu écrire et employer la formule

$$\gamma = \frac{\Delta p_q}{\Delta p_t}, \tag{2 bis}$$

en m'imposant l'emploi de très petites variations de pres-

sion Δp : elles sont toujours restées, dans mes expériences, entre les limites moyennes de 3^{mm} à 6^{mm} de mercure, et elles n'ont jamais atteint 10^{mm} (¹).

3° *Réduction de la durée totale de l'expérience :* Mon expérience complète devait comporter deux phases successives : production d'une certaine compression *adiabatique* et mesure de la variation de pression correspondante Δp_q; production de la *même* compression *isotherme* et mesure de la variation de pression correspondante Δp_t. Je suis parvenu à en réduire considérablement la durée totale à l'aide d'une série de perfectionnements d'ordre expérimental.

D'abord j'ai raccourci notablement la phase de compression, en substituant à la manœuvre plus ou moins lente d'un robinet la poussée automatique d'un piston par la détente d'un ressort. Puis j'ai retranché de l'expérience proprement dite l'opération de la mesure de Δp_q, en substituant au procédé de mesure *dynamique* de mes devanciers un procédé de mesure *statique* qui permettait de faire la lecture du manomètre après (ou même avant) la phase de compression. Enfin, j'ai complètement supprimé la phase de compression isotherme, en substituant à la mesure directe de la variation de pression isotherme Δp_t un procédé très précis d'évaluation indirecte.

En somme, la durée totale de mon expérience se réduisait à celle de la compression adiabatique, et celle-ci a varié entre $\frac{1}{12}$ et $\frac{1}{30}$ de seconde. Elle était mesurée, ou mieux inscrite, dans chaque cas, à $\frac{1}{148}$ de seconde près, à l'aide d'un diapason enregistreur qui faisait 148 vibrations simples à la seconde. Si donc on ne compare que les durées des phases adiabatiques, les miennes ont été de 15 à 20 fois

(¹) Dans les Recherches antérieures, les surpressions allaient jusqu'à 6^{mm} (Gay-Lussac, Röntgen), 19^{mm} (Paquet), de 80 à 172^{mm} (Lummer et Pringsheim), et même 456^{mm} (Hirn).



plus courtes que celles de mes devanciers; mais, si l'on compare les durées totales des expériences, ce qui est légitime dans le cas actuel, on voit que la réduction que j'ai réalisée est dans le rapport de $\frac{1}{30}$ de seconde à 30 minutes.

4° *Autres précautions accessoires.* — Étant donnée cette courte durée, j'aurais pu me dispenser de prendre les mêmes précautions que mes devanciers pour m'assurer à la fois de l'adiabatisme de la transformation et de la constance des conditions ambiantes de température et de pression; mais je n'ai pas négligé les plus importantes d'entre elles. D'abord, j'ai choisi comme enceinte adiabatique un ballon de verre d'une cinquantaine de litres, et je l'ai entouré d'une boîte épaisse en chêne dont j'ai bourré les interstices d'ouate en feuilles. Et je me suis assuré que le rapport $\frac{S}{V}$, relatif à ce ballon, — sur lequel Röntgen avait justement appelé l'attention —, était convenable au point de vue adiabatique, au moins dans les conditions de durée de mon expérience; car une série d'expériences d'essai, que j'avais faites, dans les mêmes conditions de durée, sur un ballon qui n'avait guère que 30^{lit}, m'avaient donné des résultats numériques sensiblement égaux à mes résultats définitifs. Mais la meilleure garantie d'adiabatisme a toujours été pour moi *la courte durée* de chaque expérience. Je me suis assuré d'avoir atteint une limite convenable, en la faisant varier, du simple au double, dans d'autres séries d'expériences d'essai; les nombres que j'ai trouvés alors pour γ n'ont pas sensiblement été différents, sauf pour l'hydrogène.

Enfin, les conditions atmosphériques ne pouvaient guère varier pendant la durée d'une expérience, car je faisais les lectures barométrique et thermométrique immédiatement avant de réaliser la compression; toutefois, conformément aux indications de Masson et de Regnault, j'ai pris le

soin de renoncer à expérimenter les jours où le baromètre offrait une allure irrégulière et troublée.

V. *Principe de mon appareil.* — La construction de mon appareil a été naturellement dirigée de manière à réaliser, aisément et exactement, le principe de ma méthode. Il s'agissait de soumettre une masse invariable de gaz à une compression extrêmement rapide dans une enceinte close et thermiquement isolée. On devait pouvoir mesurer à loisir, une fois la transformation effectuée, la surpression finale adiabatique Δp_q, et cela par un procédé *statique*, qui fût exempt des perturbations variées d'une mesure faite *à la volée*, pendant que le gaz est en état dynamique de transformation. Il fallait enfin évaluer la surpression isotherme Δp_t par un procédé indirect, qui permît de supprimer la phase plus ou moins lente de retour à la température ambiante avec son cortège d'incertitudes d'erreurs.

Je viens d'indiquer, à grands traits, comment je comprimais une masse constante de gaz dans un vase clos et imperméable à la chaleur; je compléterai cette description sommaire plus loin en donnant les détails de construction de cette partie de mon appareil. Mais d'après un simple schéma de l'ensemble (*fig.* 1), je pourrai faire comprendre comment j'ai réalisé les deux autres caractères essentiels de ma méthode.

1° *Mesure statique de* Δp_q. — Supposons qu'on ait un manoscope M [1], de volume négligeable, et qu'on le fasse communiquer, d'une manière permanente, avec une enceinte à pression constante B′ et, d'une manière intermittente,

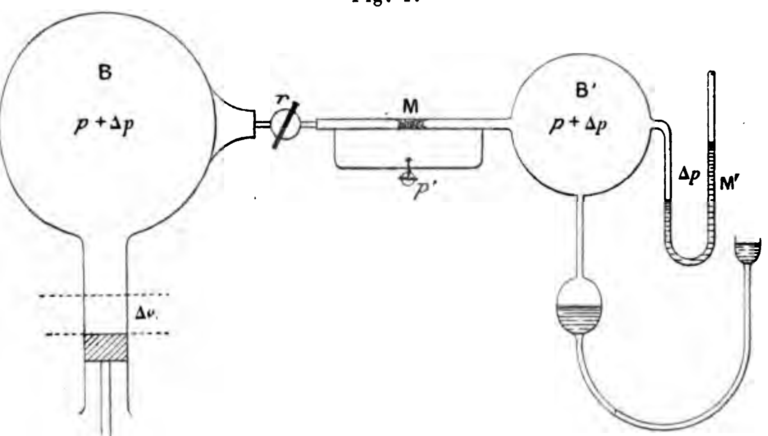
---

[1] J'appelle *manoscope* un appareil propre à indiquer si deux enceintes à gaz sont à la même pression. Quelle que soit la forme adoptée pour cet appareil, il comprend nécessairement deux compartiments distincts qu'on peut faire communiquer séparément avec chacun des milieux dont on veut comparer les pressions. J'en ai construit plusieurs, qui seront décrits ci-dessous.



avec le ballon à expérience B. Cette dernière communication n'ayant lieu qu'*à l'instant précis* où la transformation adiabatique est terminée, si l'on a réalisé d'avance par un moyen quelconque([1]), dans l'enceinte B′, précisément la pression finale p_f (égale à $p + \Delta p_q$), le mano-

Fig. 1.



scope indiquera cette égalité : la détermination de p_f (ou de Δp_q) se réduira simplement à la constatation d'un équilibre ou d'un zéro. On aura ensuite tout le loisir de mesurer à l'état statique, à l'aide du manomètre M′, la pression réalisée dans l'enceinte auxiliaire : il suffit que le manoscope soit *sensible*.

2° *Mesure indirecte de* Δp_t. — J'aurais pu mesurer directement Δp_t. Il aurait suffi de laisser le gaz reprendre lentement la température initiale, et de le remettre en communication, à ce moment, avec le manomètre. Mais je serais retombé alors dans la méthode de Clément et Desormes, j'aurais compliqué ma phase de compression adiabatique d'une phase de retour à l'isotherme initiale et je me serais exposé à toutes les causes d'erreur que cette ma-

([1]) J'ai figuré, par exemple, le dispositif de la pompe à mercure.

nipulation comporte. J'ai préféré — et j'ai pu — m'en affranchir, en substituant, à cette mesure incertaine de la pression isotherme, une *simple mesure de volumes;* j'ai eu l'avantage d'exécuter cette mesure à loisir, — et une fois pour toute la série de mes recherches, — avec les instruments et les procédés de haute précision dont les physiciens disposent pour cet objet. Voici en quoi consiste mon procédé.

Comme on connaît, d'après les expériences de Regnault et de M. Amagat, la véritable loi de compressibilité isotherme de l'air et de la plupart des gaz, on peut calculer rigoureusement la variation de pression Δp_t, corrélative d'une variation déterminée de volume. Dans mes expériences, je prenais la masse de gaz dans les conditions initiales : p (pression barométrique) et $V + \Delta V$ (volume du ballon augmenté du volume du corps de pompe), et je l'amenais au volume final V : la pression finale du gaz, à température constante, était $p + \Delta p_t$. Or, on avait, en appelant ε l'écart de compressibilité correspondant aux limites de l'expérience,

$$\frac{p(V + \Delta V)}{(p + \Delta p_t)V} = 1 + \varepsilon, \qquad \text{d'où} \qquad \Delta p_t = \frac{p(\Delta V - \varepsilon V)}{V(1 + \varepsilon)}.$$

VI. *Formule expérimentale de ma méthode.* — Pour avoir la formule définitive qui caractérise ma méthode, au point de vue expérimental, il suffit de porter cette valeur de Δp_t dans la formule de Reech. Il vient

$$\gamma = \frac{\Delta p_q}{\Delta p_t} = \frac{\Delta p_q}{\frac{p(\Delta V - \varepsilon V)}{V(1 + \varepsilon)}} = \frac{V \Delta p_q}{p(\Delta V - \varepsilon V)}(1 + \varepsilon).$$

On peut écrire cette formule sous la forme générale

$$(3) \qquad \gamma = \frac{\frac{\Delta p}{p}}{\frac{\Delta V}{V} - \varepsilon}(1 + \varepsilon).$$

Elle exprime directement γ en fonction de la variation adiabatique de pression, Δp_q, corrélative de la variation de volume ΔV, de la pression p et du volume V initiaux, et de l'écart de compressibilité ε qui caractérise le gaz dans les limites de la compression qu'on lui fait subir.

On calcule ε d'après le Tableau de Regnault; $\frac{\Delta V}{V}$ est déterminé d'avance, à loisir, une fois pour toutes; p est lu au baromètre avant chaque expérience; Δp_q est lu au manomètre après chaque expérience : celle-ci peut donc ne durer qu'*un instant*, le temps nécessaire à la détente du ressort compresseur.

VII. *Analogies de mes recherches avec quelques travaux ou essais antérieurs.* — Ma méthode était ainsi établie jusque dans ses détails, mon appareil était construit et fonctionnait depuis longtemps au Laboratoire des Recherches (Physique) de la Sorbonne, lorsque j'ai eu connaissance de quelques travaux, ou simples essais, ayant trait à mes expériences. Je me suis fait un devoir de les citer et de les analyser exactement dans ce Mémoire, voulant ainsi marquer d'un trait plus juste, mais plus net, la part qui me revient dans l'avancement de cette grande question de la détermination de γ.

1° *Travaux de Regnault, de Witte, de M. Amagat, de M. Paquet.* — Si les travaux de Regnault, de Witte, de M. Amagat et de M. Paquet présentent certaines analogies avec mes expériences au point de vue de leur principe; ils en diffèrent, au point de vue de l'exécution, comme on le verra, par la description détaillée que je ferai ci-dessous de mon dispositif expérimental. Je donne une place à part au travail de M. Amagat qui a, le premier, nettement rompu avec la méthode dite *de Clément et Desormes*, et le premier appliqué directement l'équation adiabatique de Laplace

2° *Note de M. Silvanus P. Thomson.* — Au point de

vue du principe même de ma méthode, je puis la rattacher à un *projet d'expériences*, proposé par le Professeur Silvanus P. Thomson ([1]).

» La méthode proposée pour déterminer le rapport des *deux élasticités* de l'air était, — dit-il, — une modification de celle de *Clément et Desormes* (*sic*). Un volume d'air *supplémentaire* connu (*sic*) était introduit brusquement dans un grand récipient en verre, au moyen d'un piston se mouvant dans un cylindre. La surpression qui en résultait était observée dans un manomètre, d'abord avant que la chaleur ait eu le temps de s'échapper, ensuite après que la température initiale eut été atteinte de nouveau.

» Les principes de Thermodynamique, appliqués à ces expériences, donnent

$$(1) \qquad pv = p_1 v_1 = b \qquad \text{et} \qquad (2) \quad p' v^\gamma = p_1 v_1{}^\gamma = a,$$

d'où

$$(3) \qquad \frac{a}{b} = \frac{p_1 v_1{}^\gamma}{p_1 v_1} = v_1{}^{\gamma - 1}.$$

» En différentiant (1) et (2) par rapport à v_1 et divisant l'un des résultats par l'autre, il vient

$$\frac{dp'}{dp} = \frac{a}{b}\gamma v^{\gamma - 1}, \qquad \text{d'où} \qquad \frac{dp'}{dp} = \gamma. \text{ »}$$

Le nom de Reech n'est pas prononcé, sa formule n'est pas citée, mais le résultat final est le même. D'ailleurs, pas de discussion d'ordre expérimental, pas d'appareil, pas d'expériences, pas de résultats.

3° *Nouvelle interprétation de la formule dite de Clément et Desormes.* — Ce qui a réellement appelé mon attention sur l'emploi de la formule de Reech, c'est que j'ai pu rattacher à cette formule, par une interprétation

([1]) Prof. Silvanus P. Thompson, D. Sc., « *On the Ratio of two Elasticities of Air* » (*Report of the fift y sewenth meeting of the British Association for the advancement of Sciences, held at Manchester in august and september* 1887. Transactions of section A, p. 581)

nouvelle, la formule caractéristique de la méthode dite de Clément et Desormes.

On a, toutes réductions faites,

$$\gamma = \frac{h_i}{h_i - h_m}.$$

Or on a

$$h_i = H - (H - h_i);$$

c'est la différence entre la pression initiale $H - h_i$ et la pression finale H de la phase adiabatique; elle correspond à la variation de volumes $(v_i - v_f)$ de l'unité de masse du gaz : *c'est donc le Δp_q de la formule de Reech.*

De même on a

$$h_i - h_m = (H - h_m) - (H - h_i);$$

c'est la différence entre la pression initiale $(H - h_i)$ de la phase adiabatique et la pression finale $(H - h_m)$ de la phase isotherme. A ces deux états correspondent les volumes spécifiques v_i et v_f, et une même température t_i; la variation de pression $(h_i - h_m)$ est donc corrélative de la même variation de volume que précédemment, mais celle-ci réalisée à température constante : *c'est le Δp_t de la formule de Reech* (1).

On peut résumer ce qui précède en écrivant

$$\gamma = \frac{h_i}{h_i - h_m} = \frac{H - (H - h_i)}{(H - h_m) - (H - h_i)} = \frac{\Delta p_q}{\Delta p_t}.$$

4° *Note de M. Marcel Deprez.* — Enfin, dans une Note

(1) Je dois dire que j'ai trouvé, après coup, dans le *Bulletin de la Société philomathique*, une interprétation de l'expérience de Desormes, due à M. J. Moutier, qui conduit, par une voie moins directe et moins simple, à la même conclusion : *Note sur le rapport des deux chaleurs spécifiques*, par M. J. Moutier (*Bulletin de la Société philomathique,* 1880).

de M. Marcel Deprez, parue aux *Comptes rendus* (¹), j'ai trouvé un dispositif expérimental dont le principe rappelle mon procédé de mesure statique. Il s'agit d'un moyen de déterminer l'instant t où la force élastique de la vapeur qui se détend dans le cylindre d'un indicateur de Watt prend une valeur *déterminée d'avance*. Pour cela, M. Marcel Deprez charge le piston d'un poids égal à cette pression, et limite la course de celui-ci entre deux arrêts très rapprochés. On enregistre le temps, à partir de l'admission de la vapeur, et l'on inscrit l'instant où le piston se déplace, qui est évidemment celui où la vapeur a acquis la pression donnée.

Ce dispositif m'a paru intéressant surtout par l'application qu'on en pourrait faire à la détermination par points d'une courbe adiabatique, figurative de la phase de compression. En effet, si l'on suppose que l'on ait disposé une série de manoscopes analogues au mien, et réglés, comme celui de M. Marcel Deprez, sur des pressions variables, comprises entre p_i et p_f, on pourra noter les temps successifs où la masse gazeuse en transformation atteint successivement des forces élastiques égales. En reliant ces points par une ligne continue, on aurait la fonction du temps qui représente la variation adiabatique de la pression pendant la durée du coup de piston. J'espère réaliser ultérieurement cette intéressante expérience.

(¹) *Nouvel indicateur dynamométrique, faisant connaître toutes les circonstances du travail de la vapeur dans les cylindres d'une machine.* Note de M. Deprez (septembre 1871). *Comptes rendus*, t. LXXIII, p. 654.

CHAPITRE II.

L'APPAREIL, LES MESURES, LES CALCULS.

Coup d'œil d'ensemble sur l'appareil. — Description de l'enceinte adiabatique, du compresseur et de leurs accessoires. — Description du robinet automatique et de ses accessoires. — Description du manomètre-manoscope et de ses accessoires. — Détermination des constantes de l'appareil. — Marche d'une expérience. — Calcul des résultats d'une expérience.

I. *Coup d'œil d'ensemble sur l'appareil.* — A première vue l'appareil (*fig.* 2) paraît compliqué; mais il est constitué seulement par trois organes principaux :

1° L'enceinte adiabatique B, munie de son compresseur C;

2° Le manomètre-manoscope M;

3° Le robinet automatique S.

Le reste est composé de pièces accessoires, destinées à apporter dans les opérations de la régularité, de la rapidité et de la précision.

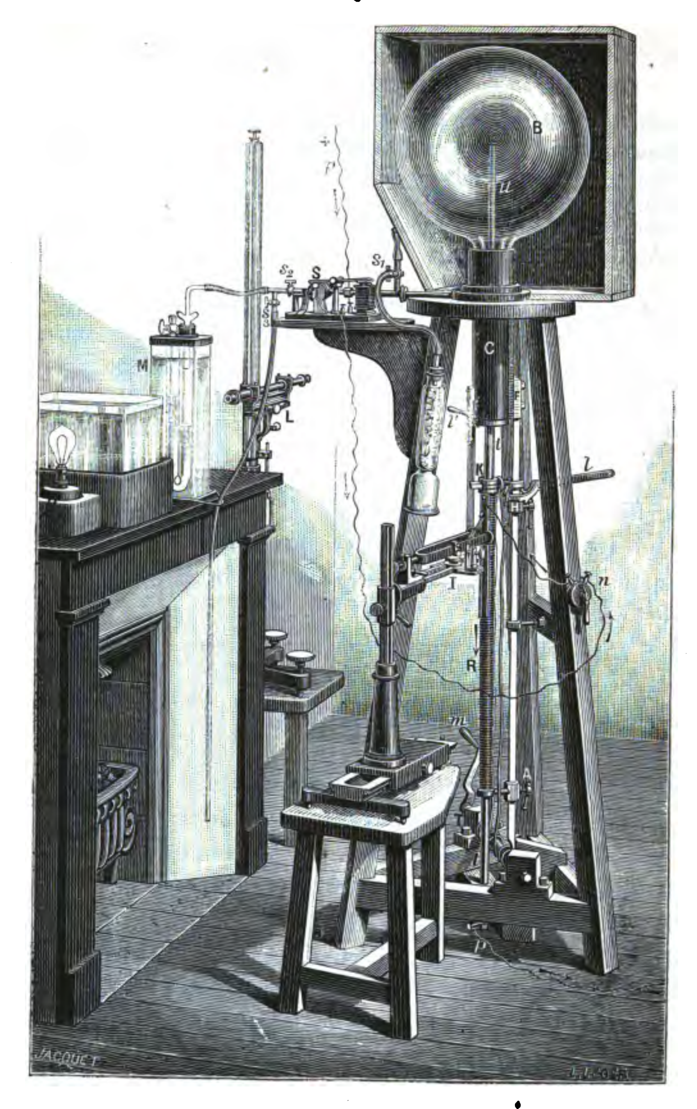
Les trois organes principaux sont portés sur des supports distincts (¹) et ils sont reliés entre eux par des tubes souples en caoutchouc épais, de manière qu'ils restent indépendants l'un de l'autre, et que le choc dû à la compression de l'air dans le ballon, ainsi que le brusque déclenchement du robinet ne transmettent ni trépidation ni impulsion aux colonnes liquides du manomètre.

Les organes ou pièces accessoires (qui seront décrits chacun à sa place) sont les suivants.

Une boîte en chêne qui enveloppe le ballon B : elle est formée de deux compartiments qu'on juxtapose ou qu'on sépare à volonté, pour la fermer ou pour l'ouvrir

(¹) La tablette qui porte le robinet S a été remplacée, pour les mesures définitives, par un solide support, indépendant du bâti.

Fig. 2.



commodément (l'un d'eux a été enlevé sur la figure); elle est bourrée de feuilles d'ouate;

Un trépied en chêne, surmonté d'un plateau circulaire, qui supporte l'enceinte adiabatique avec le compresseur;

Un ressort à boudin R, destiné à pousser le piston du compresseur;

Un électro-diapason I, destiné à inscrire la durée des coups de piston;

Un cathétomètre L, qui sert à viser les niveaux des manomètres; le champ lumineux est éclairé par une lampe à incandescence l, à travers une solution athermane; le support particulier de l'instrument est parfaitement fixe.

Le support du manomètre M, qui doit être non moins fixe que celui du cathétomètre, était réalisé par la tablette d'une cheminée, solidement encastrée dans le gros mur du laboratoire.

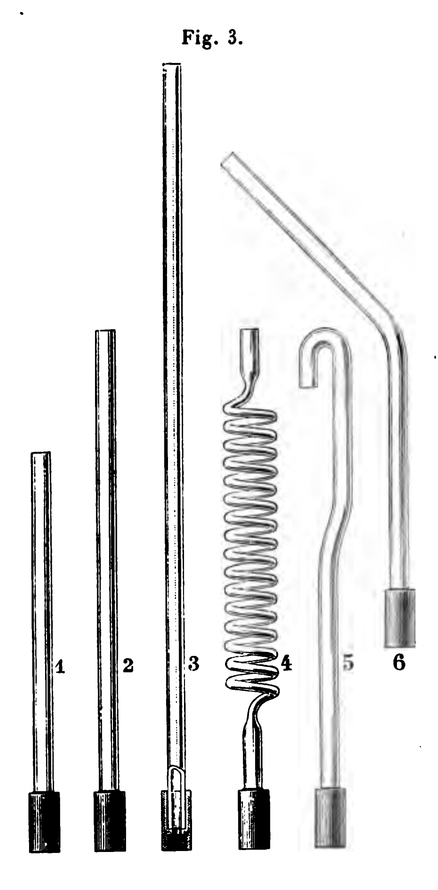
Un thermomètre de précision, placé dans la cuve à eau où plonge le manomètre, indique à chaque instant la température des colonnes liquides, ce qui permet de les réduire en mercure à 0°. De même un baromètre de Fortin, — non représenté dans la figure et placé non loin de l'appareil —, permettait d'évaluer la pression extérieure à l'instant précis de la compression adiabatique : ses indications pouvaient être contrôlées à l'aide d'un baromètre normal placé dans la même salle.

Enfin, un circuit électrique, dont on voit l'interrupteur à manette en n, fait fonctionner automatiquement le robinet S au moment voulu. Un autre circuit électrique commandait, à volonté, les vibrations de l'électro-diapason.

II. *Description de l'enceinte adiabatique, du compresseur et de leurs accessoires.* — L'*enceinte adiabatique* est constituée par un ballon en verre A, d'une cinquantaine de litres, dont le col est encastré, et luté *à froid*,

dans le cylindre en fonte du compresseur C. Au niveau du plateau du support, le cylindre est percé d'une tubulure latérale qui permet d'établir la communication entre l'intérieur du ballon et le canal du robinet S. Le bout intérieur de cette tubulure se termine par un pas de vis, sur lequel on peut visser des ajutages tels que *u* (*fig.* 3),

Fig. 3.



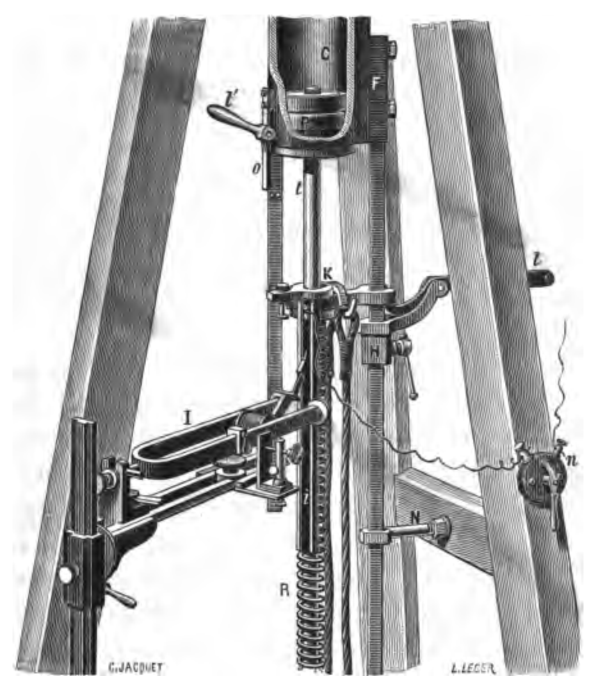
qu'on pouvait substituer l'un à l'autre à volonté. Ces ajutages, de dimensions de formes variées et d'orientations, permettaient d'aller prendre les pressions des di-

verses régions du ballon ([1]). Le bout extérieur de la tubulure porte un ajutage vertical terminé par un robinet S_1 à trois voies, dont j'indiquerai plus loin les usages.

Le *compresseur* est un cylindre C en fonte, bien alésé, dans lequel peut se mouvoir *à frottement doux* un piston plein P, bien ajusté (*fig.* 4).

Fig. 4.

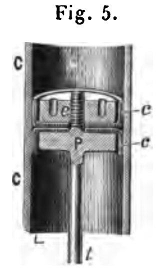




([1]) J'ai pu vérifier ainsi que la surpression s'établit en tous les points de la masse gazeuse d'une manière qu'on peut considérer comme *instantanée.*

Ce piston est fait de deux cuirs emboutis *cc* (*fig.* 5),

Fig. 5.



serrés entre le disque P, qui fait corps avec la tige *t* du piston, et le disque *e* qui est solidaire d'un écrou faisant suite à la tige *t*. Ce double cuir agit symétriquement de la même manière, soit à la montée, soit à la descente du piston, pour obturer le cylindre exactement.

J'ai vérifié maintes fois que cette obturation était hermétique, en constatant que de faibles différences de pression, établies dans l'enceinte B, s'y maintenaient indéfiniment.

L'excellence de cet organe a rendu inutile une précaution qui avait dominé l'agencement général de mon appareil. Si, en effet, j'avais dressé verticalement le compresseur, c'était dans la crainte d'une obturation imparfaite : cela m'eût permis d'y remédier, au besoin, en versant au-dessus du piston une couche mince d'un liquide non volatil; mais j'ai pu me dispenser de cette complication. Il m'est resté toutefois de cette orientation verticale l'avantage d'utiliser l'espace dans ses trois dimensions et, par suite, de ramasser l'appareil dans une place plus restreinte.

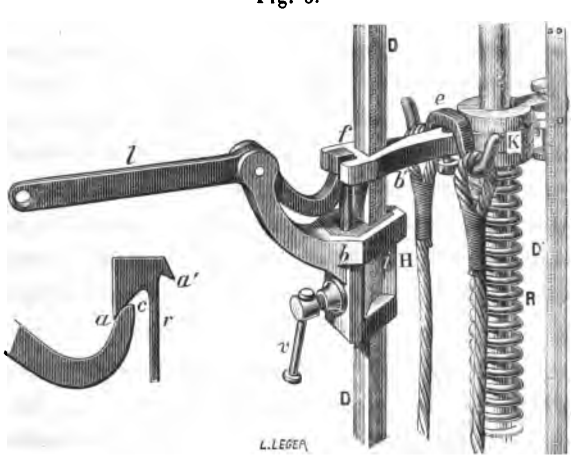
Propulsion du piston. — Le mouvement du piston se fait par la poussée d'un vigoureux ressort métallique à boudin, R, convenablement disposé. Une barre rigide est fixée parallèlement à la tige du piston, d'une part en F,

à la base du cylindre (*fig.* 4), d'autre part en N à une traverse du trépied : elle sert à la fois de guide au piston et de support à deux pièces ou chariots mobiles H et A (*fig.* 2), qu'on y peut fixer à des hauteurs quelconques, à l'aide de vis de pression *v*, *v*.

Le chariot A (*fig.* 2) porte un anneau à bords épais, dans lequel le prolongement inférieur de la tige du piston peut aisément passer sans frottement : une fois qu'il est fixé en un point de la barre FN, on appuie sur les bords épais de l'anneau le bout inférieur du ressort, dont le bout supérieur s'appuie d'autre part contre un disque épais K, solidaire de la tige du piston. En abaissant le piston, on comprime le ressort à boudin entre la pièce mobile K et la pièce A qui est fixe; et si on lâche le piston, le ressort se détend en le poussant jusqu'à fin de course.

Déclenchement. — Ce mouvement est opéré au moment voulu, à l'aide d'un déclenchement. La pièce H (*fig.* 6),

Fig. 6.



qui est serrée en un point de la barre FN, choisi d'après la course assignée au piston, se prolonge par un bras *b* sur lequel est implantée une lame-ressort *r*; cette lame se ter-

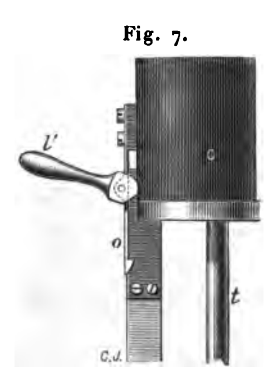
mine par une tête à deux crans, l'un antérieur *a*, l'autre postérieur *a'* : celui-ci accroche à un moment donné le bord échancré *f* de la glissière qui prolonge le disque K du piston, tandis que l'autre cran *a* est commandé, au moment voulu, par l'extrémité *c* d'une lame-levier *lc* articulée sur le bras *b*. La manœuvre est des plus simples : si l'on abaisse le piston suffisamment, il est accroché par le cran *a'* et retenu dans une certaine position; et si l'on appuie sur le bras du levier *l*, la lame *r* est attirée en avant, le cran *a'* se détache de la glissière, et le piston part.

Usages de la pièce K. — Cette pièce qui limite la partie utile de la tige du piston P a de nombreux usages. Par sa masse centrale, elle reçoit la poussée du ressort moteur R; par son prolongement *b* entaillé en *f*, elle glisse le long de la barre DD, qui guide ainsi le mouvement du piston; sur ce même prolongement elle porte l'étrier par lequel se transmet l'effort d'un treuil qui sert à armer le ressort R; par le bord de l'entaille *f*, qui s'engage, à un moment donné, sur la pointe *a'* de la lame *r*, elle permet d'arrêter le piston en un point donné de sa course; de plus, par un index *i*, qu'on peut régler par une vis *v*, elle permet de déterminer avec précision la position du piston et le point de départ de sa course, le long d'une règle divisée qui descend verticalement sur un côté du cylindre; enfin la partie médiane de la pièce K se trouve reliée à un fil de pile, de manière à pouvoir être utilisée dans la fermeture d'un circuit électrique dont on verra l'usage ultérieurement.

Manœuvre du piston. — Enfin, comme on ne peut faire descendre le piston qu'en surmontant la réaction du ressort, on a facilité cette manœuvre à l'aide d'un étrier *e*, qui chevauche sur la glissière : on le tire à l'aide d'une double corde allant s'enrouler sur un petit treuil T à manivelle *m* (*fig*. 2), fixé solidement à la base du trépied et l'on entraîne aisément tout le système mobile.

Cran d'arrêt du piston. — Enfin, le bas du cylindre C est muni d'une lame élastique *o* à cran (*fig.* 2 et 6), qui accroche le piston, lorsqu'il est arrivé à fin de course et qui l'empêche de reculer. On dégage le piston en pressant sur un petit bras de levier *l'* (*fig.* 7), lorsqu'on

Fig. 7.



veut armer le ressort, pour préparer une expérience.

Remarque. — On a muni l'extrémité inférieure de la tige du piston d'une masse métallique pleine, analogue à la pièce K, qui vient buter contre une traverse du trépied, à la fin du coup de piston : c'est donc le support et non le cylindre qui reçoit la commotion en majeure partie, et il n'y a plus rien à craindre pour le ballon (1).

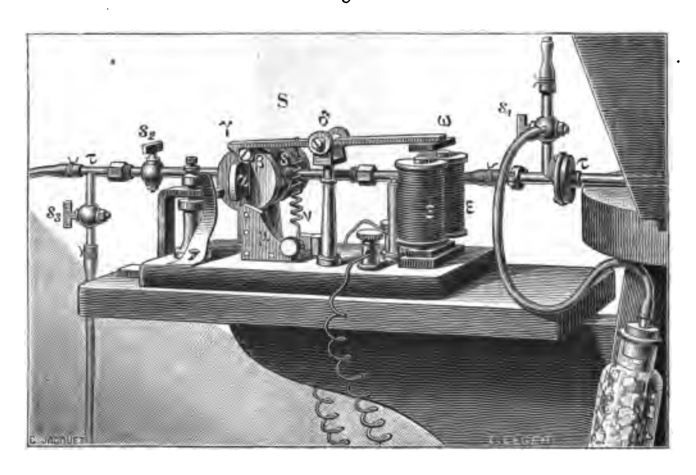
III. *Robinet automatique et accessoires* — Le robinet S (*fig.* 8) n'est pas manœuvré à la main; il est commandé par un électro-aimant $\varepsilon\varepsilon'$, et il fonctionne automatiquement à l'instant précis où le piston, arrivant à fin de course, ferme un circuit de pile qui actionne l'électro-aimant.

A l'état de repos, le robinet, dont l'ouverture a 6^{mm} environ de diamètre, ferme le tube de communication $\pi\pi$

(1) Toute cette partie importante de mon appareil a été construite et installée par M. Golaz fils.

qui relie l'enceinte au manomètre-manoscope. Si on le fait tourner de 180°, au moyen de la tête α, il ferme encore; mais il ne pourrait pas rester de lui-même dans cette seconde position, s'il n'y était accroché par le

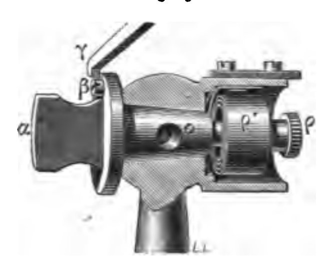
Fig. 8.



cran γ que porte l'extrémité d'un levier $\gamma\delta\omega$ mobile autour de l'axe δ. En effet, la clef du robinet est sollicitée d'une manière continue à tourner de 180° par un ressort moteur ρ' (*fig.* 9) qui a été enroulé sur lui-même comme un ressort de montre par la précédente rotation de 180°. Dans cette seconde position, le robinet S est armé, c'est-à-dire tout prêt à fonctionner, et il est maintenu par un petit ressort ν qui tire sur le bras de levier. Si l'on donne un coup de piston, le circuit électrique est fermé, l'électro-aimant $\varepsilon\varepsilon$ est animé et attire instantanément un contact ω qui termine le deuxième bras du petit levier : celui-ci lâche alors le cran du robinet, qui tourne immédiatement de 180° et se remet à la position de repos, après avoir établi la communication entre l'enceinte et le

manomètre, *pendant la durée de passage de la lumière o*. Le bouton fileté ρ, qu'on voit en perspective (*fig.* 9), est

Fig. 9.



fixé à l'une des extrémités du ressort, et permet de l'enrouler, comme avec un remontoir de montre, de manière à en augmenter la tension et par suite à accélérer, au besoin, la rotation automatique de la clef (¹).

Le robinet S_1, déjà décrit, est un robinet à trois voies, qui permet de faire communiquer le ballon soit avec l'atmosphère, soit avec un autre récipient ou appareil quelconque.

Le robinet S_2 est un robinet de sûreté dont on se sert pour fermer la communication entre le ballon et le manomètre, pendant qu'on arme à la main le robinet automatique.

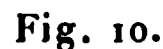
Enfin le robinet S_3 commande un tube latéral, par où l'on peut souffler ou aspirer directement de l'air ou un autre gaz dans le manomètre, de manière à y établir une pression initiale quelconque, indépendamment du reste de l'appareil.

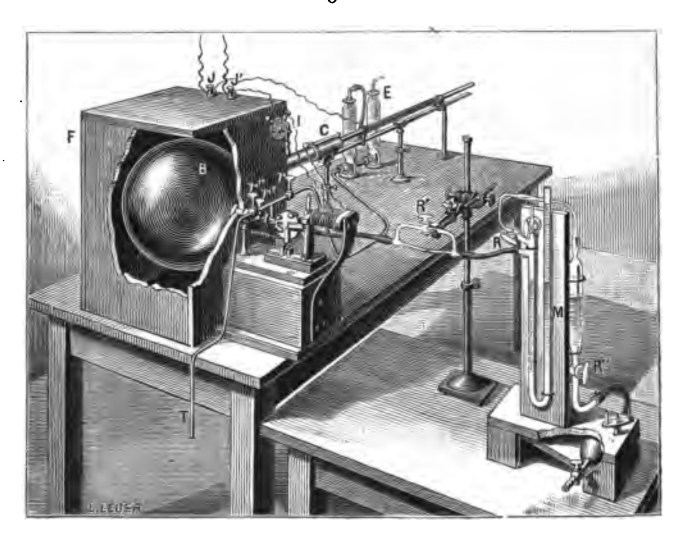
Remarque. — J'ai dit que la lumière du robinet R n'avait que 6^{mm}. de diamètre; mais il faut remarquer que la grandeur de cette ouverture n'a pas du tout la même importance que dans les méthodes genre Clément

---

(¹) Ce robinet automatique a été construit par la maison Ducretet.

et Desormes. Ici, en effet, il n'y a pas écoulement de gaz pendant la transformation; l'ouverture a uniquement pour objet de mettre en contact deux milieux gazeux ayant même force élastique. L'ouverture serait tendue d'une membrane imperméable mais parfaitement élastique, que le robinet n'en remplirait que mieux sa fonction. La manière la plus pratique de réaliser cette idéale


Fig. 10.



membrane élastique a été de n'en pas mettre du tout. Quant aux échanges de gaz qui peuvent se produire entre le vaste ballon et le petit manomètre, pendant la période de tâtonnements qui précède l'équilibre, ils sont insignifiants.

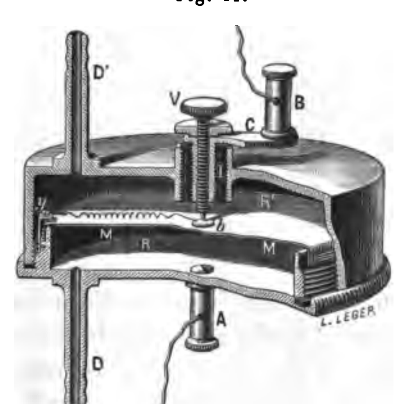
IV. *Manomètre-manoscope et accessoires.* — Le premier appareil que j'aie employé, mon appareil d'études (*fig.* 10) était exactement conforme à celui que j'ai décrit en exposant le principe de mon travail. Il comprenait un

manoscope proprement dit R′, qui était disposé entre le robinet automatique S et un manomètre à eau en siphon M, dans lequel je faisais varier la pression progressivement à l'aide d'un système compresseur analogue à celui des électromètres Lippmann (¹).

J'ai employé successivement plusieurs formes de manoscope.

Premier modèle de manoscope. — Le premier (²) (*fig.* 11) était une boîte métallique, partagée en deux

Fig. 11.



compartiments étanches, R et R′, par une lame mince élastique. L'un d'eux était mis en communication permanente par D avec le manomètre M, où l'on avait établi une surpression initiale $p + \Delta p$; l'autre compartiment était relié, en D′, à l'enceinte par l'intermédiaire du robinet automatique S. Or la déformation produite au

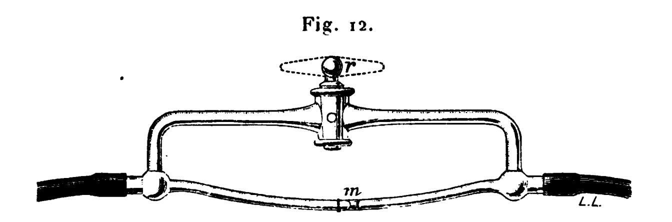
(¹) Le manoscope de cet appareil d'essais avait été fait par la maison Alvergniat sur le dessin de M. A. Berget, préparateur au Laboratoire. Les autres modèles de manoscope ont été construits également par la maison Alvergniat.

(²) Cet appareil a été étudié et construit par la maison Ducretet.

centre de la cloison élastique par un excès de pression, appuyait celle-ci de l'autre côté sur une pointe métallique *b*, et fermait le circuit d'une sonnerie; si les pressions étaient égales de part et d'autre, la cloison n'était pas déformée, la pointe ne touchait pas le contact de la membrane, le circuit était ouvert et la sonnerie ne marchait plus.

Deuxième modèle de manoscope. — J'ai employé un autre modèle de manoscope, beaucoup plus simple, formé d'un simple tube de verre, légèrement cintré (*fig.* 10 et 12),

Fig. 12.

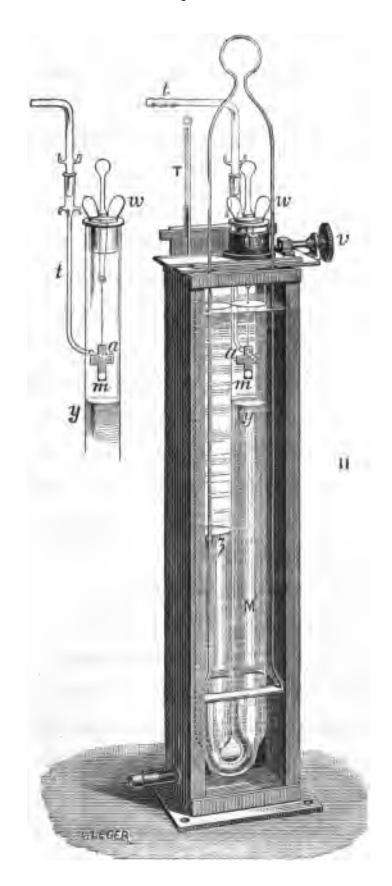


dans lequel on plaçait une bulle *m*, d'eau ou d'huile ou d'acide sulfurique. Le tube manoscopique était surmonté d'un tube à deux branches, muni d'un robinet, par où l'on pouvait établir la communication entre le manomètre en siphon et l'enceinte adiabatique, ou bien établir l'égalité de pression des deux côtés de la bulle *m*, de manière à l'amener sur un trait de repère, qui constitue le zéro de l'appareil. La surpression ayant été établie du côté du manomètre (après fermeture du robinet *r*), dès que la communication était faite avec le ballon, par le jeu du robinet automatique, la bulle restait en place, s'il y avait égalité de pression, de part et d'autre, ou bien elle était légèrement poussée du côté où la pression était la plus faible.

Troisième modèle de manoscope. — J'ai encore simplifié le manoscope, tout en le rendant beaucoup plus

sensible; je l'ai réduit à un simple petit pendule en papier, suspendu devant l'orifice d'un tube (*fig.* 13, I), qui venait du robinet automatique, et, traversant la paroi de l'une des branches du manomètre en siphon (*fig.* 13, II),

Fig. 13.



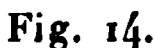
aboutissait au-dessus du niveau du liquide. Le fragment de papier dur, taillé en croix *a*, est suspendu par un fil fin à une tige en verre qui traverse un bouchon de verre à

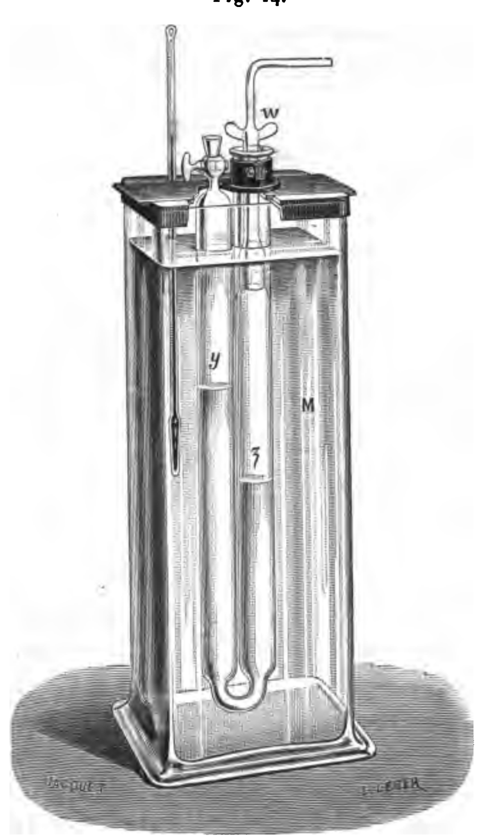
oreilles, fermant la branche hermétiquement. Un système de réglage permet d'amener l'un des bras de la croix bien en face de l'orifice. On produit d'avance une surpression dans la branche fermée, et s'il y a égalité de pression avec l'enceinte adiabatique, au moment de l'ouverture du robinet automatique, on s'en aperçoit à l'immobilité du papier, lequel tourne au contraire pour la plus minime différence de pressions entre les deux récipients. Un petit miroir plan *m*, collé sur l'une des faces de la croix, pouvait servir à amplifier les mouvements par la méthode optique.

Manomètre-manoscope. — En essayant d'évaluer la sensibilité de ce dernier modèle de manoscope, que je considérais comme le plus parfait de tous, j'ai été conduit à réaliser une importante simplification. Je visais au cathétomètre l'un des ménisques du manomètre et j'évaluais la différence des niveaux, qui correspondait à la plus légère trépidation du pendule. Je me suis alors aperçu de ceci, c'est que le plus sensible des manoscopes était encore la surface libre de la colonne liquide manométrique. En effet, non seulement les plus légères trépidations du pendule *am* (*fig.* 13) étaient accusées soit par une dénivellation extrêmement petite, soit par une déformation du ménisque liquide, mais encore des variations de pression, assez faibles pour ne produire aucune trépidation du pendule, pouvaient être appréciées par une légère déformation du ménisque liquide. J'ai constaté aisément de cette manière des variations de pression allant jusqu'au *centième de millimètre d'eau*.

Mon manoscope définitif M (*fig.* 14) s'est donc trouvé ramené au maximum de simplicité, car j'ai relié directement le manomètre en siphon au robinet automatique. Je l'appelle *manomètre-manoscope*, parce que non seulement, par la mesure de la différence des niveaux, il permet d'évaluer les surpressions Δp, mais que, par le dépla-

cement ou même la déformation des ménisques, il permet de constater l'égalité des deux pressions à comparer. C'est un large tube à deux branches (*fig.* 14), dont l'une y, munie d'un robinet peut être librement ouverte dans l'atmosphère,


Fig. 14.

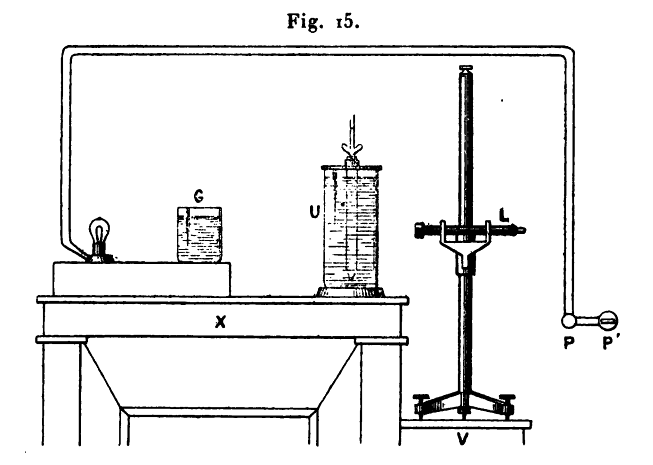


et dont l'autre z communique avec le ballon par l'intermédiaire du robinet automatique. Le tube abducteur de la branche z fait corps avec un bouchon de verre creux à large boisseau w, qui s'ajuste exactement à l'orifice aminci

de la branche, sur une grande longueur, et le ferme hermétiquement. Le manomètre est plongé dans une grande masse d'eau, qui en maintient la température constante, au moins pendant la durée de chaque expérience; un thermomètre de précision est placé dans la cuve à eau, et donne la température à l'instant de l'expérience. Cette donnée sert à réduire les colonnes d'eau en colonnes de mercure normal.

On vise les niveaux au cathétomètre (*fig.* 15). Le champ

Fig. 15.



visuel de l'instrument est uniformément éclairé par une lame en verre dépoli U, qui forme la paroi postérieure de la cuve à eau, derrière laquelle on allume une lampe à incandescence. Entre le manomètre et la lampe on a disposé une large cuve G, à eau bichromatée, qui forme un milieu athermane, destiné à empêcher l'échauffement de la cuve manométrique. Le manomètre et le cathétomètre sont disposés sur deux supports fixes X et V, indépendants.

V. *Détermination des constantes de l'appareil.* — L'application de la méthode comporte la détermination préalable de plusieurs grandeurs qu'on peut considérer comme des *constantes* de l'appareil :

1° La capacité du ballon et des cavités annexes : c'est le volume V de l'enceinte adiabatique;

2° La capacité du cylindre, d'où l'on déduira les variations de volume ΔV;

3° La vitesse de détente du ressort moteur, d'où l'on déduira la durée des compressions.

1° *Jaugeage de l'enceinte adiabatique.* — L'enceinte adiabatique comprend non seulement le ballon B, mais aussi la partie du cylindre comprise depuis l'orifice jusqu'à la base du piston, arrivé à fin de course, ainsi que les canaux des tubes de communication compris entre le ballon et le robinet S d'une part, et le robinet S_1 d'autre part. Toutes ces capacités, grandes et petites, ont été jaugées séparément.

Le ballon B a été jaugé à l'eau par la méthode des doubles pesées, sur la grande balance-bascule du laboratoire des Recherches, qui pèse 100^{kg} au gramme près. Ma première série d'expériences définitives avait été faite avec un ballon de 50^{lit} environ. Ce ballon ayant été cassé, au milieu de cette série, avant que j'en eusse évalué le volume, j'ai dû tout recommencer. L'usine de verrerie où j'avais commandé expressément un ballon de 50^{lit} m'en a fourni un de 45^{lit} environ, dont j'ai dû me contenter. J'ai eu, cette fois, la précaution de le jauger, avant de faire aucune mesure. Soient P le poids d'eau, déterminé par double pesée, D le poids spécifique de cette eau — que j'ai déterminé sur place, dans les conditions mêmes de la pesée; — j'avais

$$V = \frac{P}{D}.$$

En ajoutant les petites capacités annexes, jaugées à part, j'ai trouvé pour le volume total

$$V = 45^{lit},640$$

(à la température de 15° C.).

2° *Jaugeage du cylindre compresseur.* — J'ai fait ce jaugeage successivement par deux procédés.

Le constructeur, M. Golaz, m'ayant fourni le mandrin qui avait servi à aléser le cylindre, j'ai mesuré le diamètre de ce mandrin, à diverses hauteurs, et j'ai déduit de ces mesures le diamètre moyen du cylindre, jusqu'à 20^{cm} de l'orifice, c'est-à-dire dans la portion où j'avais l'intention de réaliser les compressions. Ce diamètre était de $59^{mm},6$.

Ce procédé de détermination supposait implicitement un alésage parfait. Je me suis affranchi de cette hypothèse en déterminant directement le diamètre intérieur du cylindre à diverses hauteurs. N'ayant pas à ma disposition les jauges nécessaires, je me suis rendu au laboratoire de la Marine, où M. Charpy a eu l'extrême obligeance de faire exécuter sous mes yeux ces mesures, par des spécialistes, à l'aide d'une *étoile*, outil spécial, qui leur sert à calibrer les canons de fusil ou de pièces d'artillerie. J'ai pu obtenir ainsi le diamètre moyen de mon cylindre, dans une section quelconque, à $\frac{1}{100}$ de millimètre près. On a trouvé, $2r = 59,657$ mm. comme moyenne générale de six déterminations, faites deux par deux à un même niveau du cylindre et dans deux directions rectangulaires.

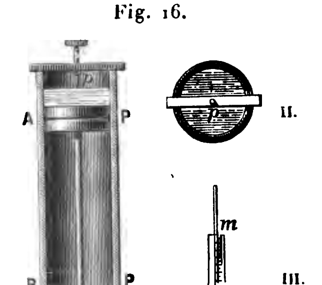
Connaissant le diamètre moyen du compresseur, je n'avais plus, pour avoir la variation de volume, qu'à multiplier la section par la course du piston ; et celle-ci pouvait être elle-même commodément évaluée au cathétomètre à l'aide d'une règle métallique D' qui servait de repère. Cette règle, divisée en millimètres, était disposée parallèlement à la tige du piston, et le long de sa graduation (*fig.* 6) se déplaçait l'index de la pièce K.

Mais comme le graissage du piston et de la paroi interne du cylindre pouvait faire varier légèrement le diamètre intérieur de celui-ci, et comme d'ailleurs, après une longue série d'essais, je me suis arrêté à quatre longueurs de course du piston (2,5 cm., 5 cm., 10 cm. et 15 cm.), je

n'avais donc, en somme, que quatre valeurs différentes de ΔV à déterminer : je les ai jaugées directement, par le procédé suivant.

Détermination directe des ΔV. — Le piston P (*fig.* 16, I)

Fig. 16.



étant en haut de sa course, en A, j'ai versé de l'eau pure, à la température ambiante (prise à l'instant même de l'opération dans le cylindre même), jusqu'à affleurer exactement à la pointe d'ivoire p (*fig.* 16, II) convenablement éclairée. Cela fait, j'ai abaissé le piston de 15^{cm} par exemple, jusqu'à la position B, puis j'ai versé une nouvelle quantité d'eau pure jusqu'à rétablir l'affleurement initial. Il n'y avait qu'à connaître le poids de l'eau ajoutée, pour en déduire le volume de la portion du cylindre comprise entre les deux positions successives du piston.

Pour avoir ce poids, j'avais préalablement équilibré sur une balance, sensible au vingtième de milligramme, un matras d'un litre (*fig.* 16, III), rempli d'eau pure; c'est cette eau qui m'a servi à rétablir l'affleurement. Je n'ai donc eu qu'à reporter le flacon sur la balance pour avoir le poids de l'eau versée. Comme je parachevais l'affleurement à l'aide d'une pipette à pointe effilée m (*fig.* 16, III),

je l'avais tarée en même temps que le matras, et je l'y remettais, bien entendu, pour faire la pesée.

J'avais également pris la précaution de dégraisser la paroi intérieure du cylindre, au *niveau de la pointe d'ivoire* (avec un linge mouillé d'alcool), afin que le mouillage se fît bien régulièrement pendant les deux affleurements successifs, de telle manière qu'il n'y eût pas de changement de forme du ménisque, d'où aurait pu résulter une erreur de jaugeage.

Enfin les corrections de pesées ordinaires ont été faites pour tous les jaugeages.

Cette mesure directe a confirmé les résultats du calibrage précédent. J'ai trouvé, en effet, par les deux procédés, les mêmes valeurs pour les quatre volumes mesurés, à savoir :

			cm	lit
ΔV_1	(course	égale à	2,5)............	0,0696
ΔV_2	»	»	5,0)............	0,1393
ΔV_3	»	»	10,0)............	0,2786
ΔV_4	»	»	15,0)............	0,4170

3° *Mesure de la durée du coup de piston.* — J'ai insisté sur ce point, que l'élément capital de succès d'une mesure, c'est la rapidité de la compression. Elle dépend de la vitesse du piston, et celle-ci de la réaction élastique du ressort moteur. J'ai étudié cette grandeur par la méthode graphique.

Une gaine oblongue *i* a été disposée pour cela sur la tige du piston, parallèlement à sa direction (*fig.* 4); dans cette gaine on insère, avant chaque expérience, une plaque oblongue de verre enfumé sur laquelle on appuie légèrement le style d'un électro-diapason I : on déclenche, le piston part, et le diapason trace une courbe sinueuse, caractéristique de la nature et de la durée du mouvement. La *fig.* 17 représente deux de ces courbes (*orientées, par erreur, en sens inverses*).

On voit tout de suite que le mouvement n'est pas uniforme : les premières sinuosités étant espacées, et les dernières étant resserrées de plus en plus. La réaction élastique de ressort n'était donc pas constante; elle produisait un mouvement retardé. Il n'y avait pas d'intérêt à étudier ce mouvement, au point de vue de la loi de sa vitesse; il me suffisait de connaître la durée totale du déplacement. Elle était immédiatement donnée par le rapport du nombre de vibrations inscrites sur la plaque au nombre de vibrations total du diapason employé.

J'ai encore déterminé ce dernier par la méthode graphique et de deux manières : d'abord par comparaison avec un diapason normal appartenant à la maison Pellin

Fig. 17.



(d'où venait mon électro-diapason) (¹). Une deuxième détermination a été faite au laboratoire des Recherches. M. Limb a enregistré, sous mes yeux, sur un cylindre de Marey, simultanément les vibrations de mon diapason, et celles d'un pendule à secondes, parfaitement réglé, qui lui servait dans ses propres expériences. Les résultats de ces deux séries de mesures ont été concordants : ils ont donné 149 *vibrations simples;* ce qui correspond à très peu près au *ré* de la première gamme, $ré_1$ ($ré_1 = 146$ Vs.).

(¹) Cette mesure a été faite dans les ateliers mêmes de M. Pellin, par les bons soins de son habile chef d'atelier, M. Émile Nogué.

Pouvant ainsi déterminer la durée d'une compression, il m'était possible de la régler. Elle dépendait de deux éléments, la force du ressort et la longueur de la course. Pour un ressort donné, le maximum de réaction et par suite le maximum de vitesse au départ étaient réalisés pour le maximum de tension et pour la plus petite course du piston. D'ailleurs cette réaction élastique et la vitesse de détente vont nécessairement en diminuant à mesure que la détente du ressort s'effectue, et celle-ci est d'autant plus complète que la course du piston est plus longue : de sorte que, si l'on voulait avoir des durées à peu près constantes pour diverses courses du piston, il fallait régler la tension du ressort avant chaque série d'expériences. D'autre part, — et c'est là le grand inconvénient du ressort à boudin, — on ne peut pas dépasser la tension maximum qui correspond à la position initiale où les spires se touchent (1). J'ai utilisé, pour mes expériences, des vitesses de détente qui ont varié depuis 12 Vs. jusqu'à 4 Vs., qui correspondaient, par conséquent, à des durées de $\frac{1}{12}$ jusqu'à $\frac{1}{37}$ de seconde.

VI. *Marche d'une expérience.* — On commence par remplir le ballon de gaz sec et pur sur lequel on doit expérimenter. J'ai opéré successivement sur l'air, sur l'acide carbonique et sur l'hydrogène. Toutes les précautions classiques ont été prises pour la préparation, pour la purification, pour la dessiccation de chaque gaz, ainsi que pour le remplissage du ballon.

Supposons, par exemple, le ballon en place, rempli de gaz sec et pur. La masse d'air qui y est enfermée correspond au volume le plus grand qui servira dans les expériences, à savoir le volume initial $(V + \Delta V_1)$, qui

(1) J'aurais eu évidemment beaucoup plus de facilités avec le grand ressort de voiture employé par Regnault; mais je ne connaissais malheureusement pas son Mémoire au moment où j'ai exécuté mes mesures.

correspond à la course maximum du piston (on a donc $v_i = V + \Delta V_4$). On opérera toujours sur la même masse de gaz, dans une même série; par conséquent, il ne rentrera pas d'air extérieur dans le ballon. La communication entre l'intérieur du ballon et l'atmosphère sera établie par l'intermédiaire de l'une des voies du robinet S_1, à travers une éprouvette à acide phosphorique anhydre.

On s'assure alors du bon fonctionnement des robinets; on voit s'ils tournent bien et s'ils tiennent bien la pression.

On souffle ou l'on aspire dans le manomètre, de manière à déplacer les colonnes liquides et mouiller les parois des tubes jusque dans les régions où l'équilibre final doit s'établir.

On met le thermomètre en place dans l'enveloppe d'eau du manomètre, et l'on s'assure du réglage du cathétomètre.

Enfin, on règle d'abord le ressort du robinet automatique S, puis le ressort moteur R, de manière à leur donner une tension convenable, ni trop forte, ni trop faible. Pour le premier, il y a intérêt à ce que le robinet parte assez vite, au commandement de l'électro-aimant, afin qu'il n'y ait pas de temps perdu entre la fin de la période adiabatique et l'instant où la communication est ouverte entre l'enceinte et le manomètre; mais, d'autre part, il y a intérêt à ce que le passage de la lumière ne se fasse pas trop rapidement, afin que la constatation de l'équilibre puisse être réalisée. Quant au ressort moteur, il est important qu'il se détende très vite, de manière à ce que la phase adiabatique soit aussi courte que possible; mais, d'autre part, il faut empêcher que le choc du piston contre l'arrêt ne soit trop violent, pour éviter la détérioration ou la disjonction de certaines parties de l'appareil.

L'opération proprement dite commence alors. On s'assure d'abord que le zéro de la règle coïncide bien avec le trait que porte l'index, solidaire de la pièce K. Cette con-

statation de coïncidence de deux traits juxtaposés peut se faire avec toute la précision désirable à l'aide d'un viseur.

Cela fait, on place la pièce H de manière que, le piston étant abaissé, l'index de la pièce K vienne encore coïncider avec le trait convenable de la règle divisée : c'est le trait 15 qui a été choisi pour le jaugeage de ΔV_4.

Remarquons que c'est entre ces deux pièces, H et A, que le ressort moteur se trouve tendu au départ; c'est de la proximité de ces deux pièces que dépend le degré de tension du ressort. Le réglage de celui-ci a donc consisté dans le déplacement préalable de la pièce A (par rapport au trait 15^{cm} de la règle).

Cela fait, on arme le robinet S, puis on ouvre le robinet S_1 de manière à mettre l'air du ballon en équilibre de pression avec l'atmosphère. Pendant ce temps on prépare la lecture du baromètre.

Voici l'instant de l'expérience proprement dite. On exerce une compression dans le manomètre, de manière à y produire une surpression, calculée d'avance, qui soit *très voisine,* en dessus ou en dessous, de la surpression adiabatique Δp_q cherchée. On avait disposé d'avance la lunette du cathétomètre à une hauteur telle qu'on n'eût besoin que d'amener le niveau du liquide sur le réticule. En même temps un aide lit la pression barométrique H (c'est la pression initiale p_i). Un autre aide ferme aussitôt le robinet S_1 (communication avec l'atmosphère) et lâche le déclenchement du ressort moteur R au commandement de l'observateur qui vise au cathétomètre. Le piston est projeté brusquement contre la base du cylindre, la pièce métallique inférieure ferme le circuit de l'électro-aimant, le robinet automatique fonctionne, et, pendant que sa lumière passe devant le canal du tube de jonction, la communication est établie entre l'enceinte adiabatique et le manomètre. Si la surpression a été bien calculée, rien ne bouge et l'expérience est terminée; elle a duré le temps

nécessaire pour le mouvement du piston et pour celui du robinet S. On n'a plus qu'à mesurer, au cathétomètre, la différence des niveaux liquides, et à lire la température ambiante (en vue de la réduction des hauteurs en mercure normal).

Il peut arriver, — et c'est le cas général, — que la surpression établie d'avance soit un peu trop forte ou un peu trop faible; l'observateur s'en aperçoit au moment du passage de la lumière du robinet S par un léger déplacement du ménisque liquide. Il descend un peu dans le premier cas. il remonte dans le deuxième; mais, dans l'un et l'autre cas, à cause de la fermeture qui suit immédiatement l'ouverture du robinet de communication, le petit déplacement du niveau reste acquis : il en résulte que le manomètre se règle lui-même, automatiquement, dans le sens de la surpression finale cherchée.

On recommence alors l'expérience, comme précédemment, jusqu'à ce que l'observateur n'aperçoive plus au cathétomètre le moindre déplacement du mercure, ni la moindre déformation du ménisque au moment du passage du robinet S. C'est alors seulement qu'on fait la lecture du manomètre; c'est cette dernière expérience qui compte. On peut la recommencer à blanc, si l'on veut en déterminer la durée à l'aide de l'électro-diapason inscripteur.

VII. *Calcul des résultats d'une expérience.* — Je me suis servi des données de chaque expérience pour calculer successivement deux valeurs de γ par deux formules différentes.

Première formule. — J'ai appliqué d'abord, *à titre de curiosité,* la formule logarithmique qu'on déduit de l'équation de Laplace, à savoir :

$$\frac{C}{c} = \frac{\log \frac{p_i}{p_f}}{\log \frac{v_f}{v_i}} = \frac{\log p_f - \log p_i}{\log v_i - \log v_f}.$$

Les données de l'expérience étaient

p_i (pression initiale)	$= p$	(pression atmosphérique actuelle).
p_f (pression finale)	$= p + \Delta p_q$	(Δp_q, surpression observée au manomètre à eau),
v_i (volume initial)	$= V + \Delta V$	(V, volume du ballon et des annexes); ΔV, variation de volume initiale ayant l'une des quatre valeurs ΔV_1, ΔV_2, ΔV_3, ΔV_4).
v_f (volume final)	$= V$	

Le dénominateur ($\log v_i - \log v_f$) pouvait être calculé d'avance, et une fois pour toutes, à l'aide des mesures qui correspondaient à un même ΔV.

Quant aux données proprement dites de l'expérience, à savoir p et Δp, elles n'étaient introduites dans la formule qu'après avoir été exprimées l'une et l'autre en mercure à 0°, dans les conditions normales. L'indication directe du baromètre de Fortin était en outre, avant la réduction à 0°, corrigée de l'erreur propre à ce baromètre (¹). J'appelle p_0 et Δp_0 les données corrigées. On a alors

$$p_i = p_0,$$
$$p_f = p_0 + \Delta p_0.$$

En portant ces valeurs dans la formule ci-dessus, on a

$$\text{(I)} \qquad \frac{C}{c} = \frac{\log(p_0 + \Delta p_0) - \log p_0}{\log(V + \Delta V) - \log V}.$$

C'est par cette formule que j'ai calculé les nombres qui figurent dans la première colonne de mes Tableaux.

Deuxième formule (formule de ma méthode). — Enfin j'ai porté mes données dans la formule de Reech modifiée,

(¹) Cette correction avait été déterminée avec le plus grand soin par M. A. Leduc, qui s'était servi du même instrument pour ses expériences sur la densité des gaz.

qui est caractéristique de ma méthode. Elle est

$$(II)\qquad \frac{C}{c} = \frac{V\Delta p_0}{p_0(\Delta V - V\varepsilon)}(1+\varepsilon).$$

Cette formule se simplifie immédiatement si l'on tient compte de l'extrême petitesse de ε. En effet, dans la suite de mes expériences, l'écart de compressibilité ε n'atteint pas une unité du cinquième ordre décimal dans le cas où il est le plus grand, c'est-à-dire dans le cas de l'acide carbonique; et si l'on multiplie le nombre 1,393 (limite de mes résultats pour l'air) par 1,0001, ce produit n'atteint pas 2 unités du cinquième ordre décimal. On peut donc négliger ici ce facteur de correction et écrire simplement

$$\gamma = \frac{V\Delta p_0}{p_0(\Delta V - V\varepsilon)}$$

ou bien, en passant aux logarithmes,

$$(\text{II } bis)\qquad \log\gamma = \log(V + \log\Delta p_0) - [\log p_0 + \log(\Delta V - V\varepsilon)].$$

C'est par cette formule que j'ai calculé les nombres qui figurent dans la deuxième colonne de mes Tableaux d'expériences. Ce sont les nombres que j'ai adoptés comme résultats définitifs de mes mesures.

CHAPITRE III.

Tableaux d'expériences pour l'air, pour l'hydrogène et pour l'acide carbonique. — Conclusions.

I. *Choix et préparation des gaz soumis à l'expérience.* — J'ai choisi comme types distincts de gaz, pour les soumettre à mes expériences, l'air, l'acide carbonique et l'hydrogène. Le remplissage du ballon, à l'aide des gaz secs et purs, a été effectué avec toutes les précautions classiques requises. Pour l'air, le ballon, étant placé dans

une sorte d'étuve à 70° environ, était balayé, de bas en haut, par un courant continu du gaz, lequel était purifié, puis desséché, à la potasse, à l'acide sulfurique, à la ponce sulfurique et à l'anhydride phosphorique : on ne fermait le ballon qu'après avoir prolongé cette opération pendant deux ou trois fois vingt-quatre heures consécutives. L'anhydride carbonique était produite dans l'appareil continu, à marbre et acide chlorhydrique; il se purifiait ensuite, d'abord dans une dissolution concentrée de bicarbonate de soude pur, puis à travers une colonne de bicarbonate de soude en morceaux; enfin il se desséchait à travers de l'acide sulfurique liquide, puis de la ponce sulfurique, puis de l'anhydride phosphorique. L'hydrogène était produit également dans un appareil continu, à zinc et acide chlorhydrique; on le purifiait dans un tube en verre vert contenant un mélange de cuivre, en tournure et en poudre (provenant d'oxyde de cuivre préalablement réduit), et porté au rouge sur une grille à gaz; on le desséchait dans une série de flacons et d'éprouvettes contenant de l'acide sulfurique concentré, puis de la potasse caustique en plaques, puis de l'anhydride phosphorique.

Avant chaque expérience, soit sur l'acide carbonique, soit sur l'hydrogène, on avait soin d'en prendre une petite quantité dans le ballon pour l'analyser. Je dois dire que, bien que j'aie prolongé le dégagement du gaz dans le ballon jusqu'à quatre et cinq jours consécutifs, je ne suis jamais parvenu à obtenir du gaz parfaitement exempt d'air. L'acide carbonique en a retenu jusqu'à 1 pour 100, et l'hydrogène jusqu'à $2\frac{1}{2}$ pour 100.

Voici les Tableaux de mes expériences. Chacun des nombres inscrits représente la moyenne de plusieurs expériences parfaitement concordantes.

TABLEAU I.

(*Air pur et sec.*)

Course du piston = $2^{cm},5$.

Limites de température relatives à cette série : de 12° à 15°,6

Moyennes.... 1,3944 (première formule), 1,3960 (deuxième formule).

Écart maximum par rapport à la moyenne...... $< \frac{1}{500}$

	Observations directes.			Observations réduites.		Valeurs de $\frac{C}{c}$.	
Nos des expér.	Lectures au cathétomètre.	Δp en millim. d'eau.	p en millim. de mercure.	Δp_0 en millimètres de mercure.	p_0 en millimètres de mercure.	D'après la formule adiabat.	D'après ma formule.
1...	mm 229,86 / 207,86	22,00	761,20	1,6178	759,51	1,3971	1,3985
2...	229,87 / 207,86	22,01	761,20	1,6181	759,51	1,3971	1,3988
3...	229,84 / 208,00	21,84	758,30	1,6055	756,52	1,3941	1,3934
4...	229,69 / 207,97	21,72	753,30	1,5964	751,41	1,3947	1,3950
5...	229,67 / 207,97	21,70	752,80	1,5950	750,90	1,3957	1,3946
6...	228,00 / 206,18	21,82	755,30	1,6034	753,35	1,3912	1,3974
7...	228,00 / 206,23	21,77	755,30	1,5997	753,35	1,3912	1,3942

TABLEAU II.

(*Air pur et sec.*)

Course du piston = 5^{cm}.

Limites de température..... : de 11°,8 à 15°,6

Moyennes.... 1,3888 (première formule), 1,3918 (deuxième formule).

Écart maximum .... $< \frac{1}{400}$

Nos des expér.	Observations directes. Lectures au cathétomètre.	Observations directes. Δp en millim. d'eau.	Observations directes. p en millim. de mercure.	Observations réduites. Δp_0 en millimètres de mercure.	Observations réduites. p_c en millimètres de mercure.	Valeurs de $\frac{C}{c}$. D'après la formule adiabat.	Valeurs de $\frac{C}{c}$. D'a[illegible] form[illegible]
	mm						
1...	240,70 / 196,82	43,88	763,5	3,2262	761,93	1,3880	1,39[illegible]
2....	240,68 / 196,85	43,83	763,5	3,2225	761,93	1,3852	1,38[illegible]
3...	240,79 / 196,95	43,84	761,2	3,2231	759,54	1,3880	1,39[illegible]
4...	240,75 / 197,10	43,65	758,1	3,2066	756,38	1,3895	1,39[illegible]
5...	240,34 / 197,36	42,98	746,8	3,1597	745,11	1,3886	1,9[illegible]
6...	240,36 / 197,37	42,99	746,8	3,1603	745,11	1,3886	1,39[illegible]
7...	238,92 / 195,42	43,50	755,35	3,1965	753,40	1,3914	1,39[illegible]
8...	238,96 / 196,46	43,50	755,35	3,1965	753,40	1,3914	1,39[illegible]

TABLEAU III.

(*Air pur et sec.*)

Course du piston = 10^{cm}.

Limites de température....... : de 11° à 14°,8

Moyennes.... 1,3856 (première formule), 1,3904 (deuxième formule).

Écart maximum.......... $< \frac{1}{650}$

N^{os} des expér.	Observations directes. Lectures au cathétomètre.	Δp en millim. d'eau.	p en millim. de mercure.	Observations réduites. Δp_0 en millimètres de mercure.	p_0 en millimètres de mercure.	Valeurs de $\frac{C}{c}$. D'après la formule adiabat.	D'après ma formule.
	mm						
1...	262,59 / 174,92	87,67	763,30	6,4459	761,76	1,3854	1,3890
2...	262,60 / 174,94	87,66	763,30	6,4451	761,76	1,3854	1,3888
3...	263,02 / 174,79	88,23	767,70	6,4847	765,85	1,3844	1,3898
4...	263,02 / 174,79	»	»	»	»	1,3844	1,3898
5...	262,32 / 175,50	86,82	755,15	6,3830	753,50	1,3854	1,3905
6...	262,28 / 175,53	86,75	755,00	6,3775	753,35	1,3856	1,3896
7...	261,88 / 175,88	86,00	746,95	6,3218	745,25	1,3875	1,3924
8...	261,78 / 175,86	85,92	746,2	6,3166	744,51	1,3889	1,3924
9...	260,75 / 173,34	87,41	760,80	6,4258	765,82	1,3854	1,3889
10...	260,40 / 173,84	86,56	752,90	6,3616	750,91	1,3855	1,3906
11...	260,33 / 173,69	86,64	853,00	6,3673	753,00	1,3877	1,3916
12...	260,88 / 173,22	87,66	762,4	6,4423	760,38	1,3858	1,3907
13...	261,00 / 173,29	87,71	762,4	6,4460	760,38	1,3879	1,3915

TABLEAU IV.

(*Air pur et sec.*)

Course du piston $= 15^{cm}$.

Limites de température..... : de 12°,4 à 15°,2

Moyennes.... 1,3866 (première formule). 1,3914 (deuxième formule).

Écart maximum......... $< \frac{1}{1350}$

	Observations directes.			Observations réduites.		Valeurs de $\frac{C}{c}$.	
N°s des expér.	Lectures au cathéto-mètre.	Δp en millim. d'eau.	p en millim. de mercure.	Δp_0 en milli-mètres de mercure.	p_0 en milli-mètres de mercure.	D'après la formule adiabat.	D'après ma formule.
	mm						
1...	285,21 / 152,78	132,43	767,50	9,7323	765,71	1,3855	1,3908
2...	285,22 / 152,82	132,40	767,6	9,7301	765,79	1,3849	1,3904
3...	283,62 / 154,02	129,60	750,7	9,5260	748,81	1,3874	1,3921
4...	283,52 / 154,05	129,47	751,00	9,5164	749,17	1,3848	1,3909
5...	282,62 / 151,41	131,21	760,7	9,6458	758,80	1,3864	1,390[illegible]
6...	283,11 / 151,26	131,85	762,4	9,6893	760,43	1,3892	1,39[illegible]
7...	283,00 / 151,30	131,70	762,4	9,6783	760,43	1,3879	1,39[illegible]

Résultats numériques pour l'air atmosphérique.

Séries d'expériences.	Première formule.	Deuxième formule.	
cm 2,5................	1,3944	1,3960	Résumé des moyennes
5................	1,3888	1,3918	
10................	1,3856	1,3904	
15................	1,3866	1,3914	
Moyennes générales.....	1,3889	1,3924	

Équivalent mécanique de la calorie.

Pour $\gamma = 1,3924$...................... $J = 437^{kg},54$.

Remarque. — La divergence entre le nombre 437,54 et le nombre admis aujourd'hui, qui est voisin de 426,7, peut tenir d'abord à ce que la formule

$$J = \frac{p_0 v_0 \alpha}{C - c}$$

ne s'applique rigoureusement qu'au gaz parfait, et ensuite à ce que l'on est obligé d'utiliser une valeur de C, qui a pu ne pas être *parfaitement* déterminée par Regnault. Si l'on fait le calcul inverse, c'est-à-dire si l'on cherche à déduire C de cette formule en y remplaçant J par 426,7 (nombre de M. Miculescu) et γ par 1,3924, on trouve

$$C = 0,243.$$

Ainsi il suffirait qu'on prît C égal à 0,243 au lieu de 0,237 pour que, avec ma valeur de $\frac{C}{c}$, on retrouvât J égal à $426^{kg},7$.

TABLEAU V.

(*Acide carbonique.*)

Course du piston = $2^{cm},5$.

Limites de température........ de 8°,9 à 10°,5

Moyennes.... 1,2856 (première formule). 1,2980 (deuxième formule).

Nos des expér.	Observations directes. Lectures au cathéto-mètre.	Observations directes. Δp en millim. d'eau.	Observations directes. p en millim. de mercure.	Observations réduites. Δp_0 en milli-mètres de mercure.	Observations réduites. p_0 en milli-mètres de mercure.	Valeurs de $\frac{C}{c}$. D'après la formule adiabat.	Valeurs de $\frac{C}{c}$. D'après ma formule.
	mm						
1...	228,90 208,60	20,30	760,8	1,4891	759,61	1,285	1,2972
2...	228,30 208,10	20,20	761				
3...	228,39 208,00	20,39	765,3	1,4993	763,87	1,2863	1,2988
4...	228,39 208,00	20,39	»				

TABLEAU VI.

(*Acide carbonique.*)

Course du piston = 5^{cm}.

Limites de température........ de 9°,3 à 10°,4

Moyennes.... 1,2810 (première formule.) 1,2939 (deuxième formule).

Nos des expér.	Observations directes. Lectures au cathéto-mètre.	Observations directes. Δp en millim. d'eau.	Observations directes. p en millim. de mercure.	Observations réduites. Δp_0 en milli-mètres de mercure.	Observations réduites. p_0 en milli-mètres de mercure.	Valeurs de $\frac{C}{c}$. D'après la formule adiabat.	Valeurs de $\frac{C}{c}$. D'après ma formule.
	mm						
1...	238,37 198,03	40,34	761,1	2,9675	759,82	1,2800	1,29[illegible]
2...	238,40 198,03	40,37	761,25				
3...	238,55 197,92	40,63	765,3	2,9908	763,78	1,2819	1,29[illegible]
4...	238,55 197,83	40,72	765,2				

TABLEAU VII.

(*Acide carbonique.*)

Course du piston = 10^{cm}.

Limites de température........ de 9°,7 à 10°,2

Moyennes.... 1,2843 (première formule). 1,2983 (deuxième formule).

Nos des expér.	Observations directes. Lectures au cathétomètre.	Δp en millim. d'eau.	p en millim. de mercure.	Observations réduites. Δp_0 en millimètres de mercure.	p_0 en millimètres de mercure.	Valeurs de $\frac{C}{c}$. D'après la formule adiabat.	D'après ma formule.
	mm						
1...	258,72 / 177,67	81,05	761,6	5,9606	760,40	1,2828	1,2968
2...	258,79 / 177,72	81,07	761,90				
3...	258,86 / 177,57	81,29	762,00	5,9753	760,59	1,2868	1,2997
4...	258,95 / 177,46	81,49	765,4	5,9961	763,92	1,2834	1,2985
5...	259,00 / 177,40	81,60	»				

TABLEAU VIII.

(*Acide carbonique.*)

Course du piston = 15^{cm}.

Limites de température........ de 9°,3 à 10°,4

Moyennes.... 1,2862 (première formule). 1,3013 (deuxième formule).

Nos des expér.	Observations directes. Lectures au cathétomètre.	Δp en millim. d'eau.	p en millim. de mercure.	Observations réduites. Δp_0 en millimètres de mercure.	p_0 en millimètres de mercure.	Valeurs de $\frac{C}{c}$. Première formule.	Deuxième formule.
	mm						
1...	279,22 / 157,20	122,02	762,2	8,9747	760,81	1,2858	1,3010
2...	279,26 / 157,17	122,09	762,25				
3...	279,34 / 156,92	122,42	765,4	9,0139	763,81	1,2866	1,3016
4...	279,54 / 156,80	122,74	765,5				

Résultats numériques pour l'acide carbonique.

Séries.	Première formule.	Deuxième formule.
cm 2,5	1,2856	1,2980
5	1,2810	1,2939
10	1,2843	1,2983
15	1,2862	1,3013
Moyennes générales...	1,2843	1,2979

TABLEAU IX.

(*Hydrogène.*)

Course du piston = $2^{cm},5$.

Limites de température......... de 16° à 16°,5

Moyennes... 1,4031 (première formule). 1,4022 (deuxième formule).

	Observations directes.			Observations réduites.		Valeurs de $\frac{C}{c}$.	
Nos des expér.	Lectures au cathétomètre.	Δp en millim. d'eau.	p en millim. de mercure.	Δp_0 en millimètres de mercure.	p_0 en millimètres de mercure.	Première formule.	Deuxième formule.
1...	mm 229,94 / 207,47	22,47	772,1	1,6498	770,27	1,4031	1,4022
2...	229,92 / 267,48	22,44	772,1				

TABLEAU X.

(*Hydrogène.*)

Course du piston = 5^{cm}.

Limites de température......... de 15°,9 à 17°

Moyennes... 1,3858 (première formule). 1,3850 (deuxième formule).

	Observations directes.			Observations réduites.		Valeurs de $\frac{C}{c}$.	
Nos des expér.	Lectures au cathéto-mètre.	Δp en millim. d'eau.	p en millim. de mercure.	Δp_0 en milli-mètres de mercure.	p_0 en milli-mètres de mercure.	Première formule.	Deuxième formule.
1...	mm 240,81 197,00	43,81	761,6	3,21784	759,7	1,3878	1,3864
2...	240,76 196,98	43,78	»				
3...	240,85 196,76	44,09	767,7				
4...	240,98 196,71	44,27	767,75	3,24875	765,74	1,3896	1,3887
5...	241,00 196,70	44,30	767,75				
6...	240,88 196,72	44,16	771,3	3,2441	769,45	1,3800	1,3800
7...	240,88 196,72	44,14	177,45				

TABLEAU XI.

(*Hydrogène*.)

Course du piston = 10^{cm}.

Limites de température...... de $14^{\circ},5$ à $15^{\circ},9$

Moyennes... 1,3760 (première formule). 1,3759 (deuxième formule).

	Observations directes.			Observations réduites.		Valeurs de $\frac{C}{c}$.	
Nos des expér.	Lectures au cathétomètre.	Δp en millim. d'eau.	p en millim. de mercure.	Δp_0 en millimètres de mercure.	p_0 en millimètres de mercure.	Première formule.	Deuxième formule.
	mm						
1...	261,55 / 176,13	85,42	747,9	6,2749	746,13	1,3751	1,3759
2...	261,44 / 176,10	85,34	747,8				
3...	262,36 / 175,30	87,06	761,8	6,3841	760,00	1,3736	1,3743
4...	262,20 / 175,64	86,70	761,9				
5...	262,32 / 175,35	86,97	761,7	6,3904	759,80	1,3767	1,3760
6...	262,75 / 174,94	87,81	[illegible]67,5	6,4550	765,63	1,3805	1,3793
7...	262,81 / 174,90	87,9[illegible]	[illegible]67,6				
8...	262,73 / 174,81	[illegible],92	771,65	6,4655	769,81	1,3741	1,3741
9...	262,80 / 174,73	88,07	771,7				

TABLEAU XII.

(*Hydrogène.*)

Course du piston = 15cm.

Limites de température...... de 16°,1 à 16°,4

Moyennes.... 1,3715 (première formule). 1,3723 (deuxième formule).

Nos des expér.	Observations directes. Lectures au cathétomètre.	Observations directes. Δp en millim. d'eau.	Observations directes. p en millim. de mercure.	Observations réduites. Δp_0 en millimètres de mercure.	Observations réduites. p_0 en millimètres de mercure.	Valeurs de $\frac{C}{c}$. Première formule.	Valeurs de $\frac{C}{c}$. Deuxième formule.
	mm						
1...	283,80 / 153,80	130,00	761,6	9,5536	759,62	1,3707	1,3719
2...	283,81 / 153,74	130,07	761,4				
3...	284,26 / 153,30	130,96	767,3	9,6252	765,42	1,3716	1,3717
4...	284,32 / 153,27	131,05	767,6				
5...	284,70 / 152,76	131,94	772	9,6922	769,83	1,3723	1,3733
6...	284,65 / 152,76	131,89	772				

Résultats numériques pour l'hydrogène.

Séries.	Première formule.	Deuxième formule.
cm		
2,5	1,4031	1,4022
5	1,3858	1,3850
10	1,3760	1,3759
15	1,3715	1,3723
Moyennes générales...	1,3841	1,3839

TABLEAU GÉNÉRAL DES DIVERSES

(DANS LES CONDITIONS ORDINAIRES DE TEMPÉRATURE

MÉTHODES DIRECTES

Méthode dite de Clément et Desormes.

	Auteurs.	Dates.
1,355	Laplace	1822
1,372 1,3748	Gay-Lussac et Welter	1822
1,33 1,39	Assmann	1852
1,4196	Masson	1858
1,4025	Weisbach	1859
1,3845	Hirn	1861
1,40	Ath. Dupré	1863
1,372	Tresca et Laboulaye	1865
1,41 1,407	Cazin	1862 1869
1,302	F. Kohlrausch	1869
1,4053	Röntgen	1873
1,4038	Paquet	1885

Application directe de la formule de Laplace.

	Auteurs.	Dates.
1,314	Witte	1869
1,391 1,397	Amagat	1873

Application indirecte de la formule de Laplace.

(Oscillations adiabatiques d'une colonne mercurielle.)

1,421 1,427	Assmann ... I	1852
1,4046	Müller	1883

Application directe des autres formules adiabatiques.

1,3840	Lummer et Pringsheim	1887
1,3994 1,4015	....	1894

Application de la formule de Reech modifiée.

1,3924	Maneuvrier	1895

(¹) Ces nombres ont été pris directement dans les Mémoires originaux.

VALEURS DE γ POUR L'AIR

ET DE PRESSION VERS 15° ET 76^{mm}) (1).

MÉTHODES INDIRECTES

Application de la formule de la vitesse du son.

	Auteurs.	Dates.
1,4254	Poisson	1807
1,421	Dulong	1828
1,413	Assmann	1852
1,414	Masson	1858
1,4132	Hirn	1862
1,4106	Kayser	1877
1,40496	Wüllner	1878

Variation de γ avec la température.

A 0°	1,40526	Wüllner	1878
A 100°	1,40289	Wüllner	1878
A 18°	1,40496	Wüllner	1878

Application de la formule de l'équivalent mécanique de la calorie.

	Auteurs.	Dates.
1,39335	Ath. Dupré	1863
1,409	Nichols	1873
1,4104	Nichols	1873

Déterminations séparées de C et de c.

1,41	Jamin et Richard		1870
1,3856	J. Joly	(C = 0,237, Regnault).	1892
1,3926	J. Joly	(C = 0,2389, Wiedemann).	1892
1,3821	J. Joly	(C = 0,2371 Lussana).	1892

Variation de γ avec la pression.

A 1 atm.	1,3856	c ...	Joly	1892
		C ...	Lussana	1894
A 17 atm.	1,60	c ...	Joly.	
		C ...	Lussana.	

TABLEAU DES VALEURS DE γ P

GAZ ou vapeurs.	γ.	TEMPÉRATURES.	AUTEURS.
Oxygène	1,4025	16°-20°	Müller.
	1,4150	»	Dulong.
	1,401	»	Masson.
	1,41	»	Cazin.
Hydrogène	1,420	»	Cazin.
	1,3852	»	Röntgen.
	1,407	»	Dulong.
	1,376	»	Masson.
	1,410	»	Jamin et Richard.
	1,4063 / 1,4084	»	Lümmer et Pringsheim.
	1,384	15°	Maneuvrier.
Azote	1,41	16°-20°	Cazin.
	1,401	»	Masson.
Chlore	1,323	20°-340°	Strecker.
	1,366	0°	Martini, 1881.
Brome	1,1293	20°-388°	Strecker, 1881.
Acide chlorhydrique	1,3980	19°-41°	Müller.
	1,389 / 1,400	20° / 100°	Strecker, 1882.
	1,392	»	Masson.
Acide iodhydrique	1,397 / 1,396	20° / 109°	Strecker.

GAZ ou vapeurs.	γ.
Acide bromhydrique	[illegible]
	[illegible]
	[illegible]
Oxyde de carbone	[illegible]
	[illegible]
	1,41
	[illegible]
	[illegible]
Acide carbonique	[illegible]
	[illegible]
	[illegible]
	[illegible]
	[illegible]
	[illegible]
	[illegible]
	[illegible]
	[illegible]
	[illegible]
	[illegible]
	[illegible]
	[illegible]
Protoxyde d'azote	[illegible]
	[illegible]
	[illegible]
	[illegible]
Acide sulfureux	[illegible]
	[illegible]
	[illegible]

(1) Ces nombres ont été pris en partie dans les Mémoires originaux, en partie dans les Tables de Landolt et B[illegible]

DIVERS GAZ ET VAPEURS (1).

AUTEURS.
Müller.
Strecker.
Wüllner.
Cazin.
Dulong.
Masson.
Masson.
Röntgen.
De Lucchi.
Amagat.
Müller.
ümmer et Pringsheim.
Dulong.
Wüllner.
Jamin et Richard.
Maneuvrier.
Wüllner.
Masson.
Cazin.
Cazin.
Müller.
Masson.

GAZ ou vapeurs.	γ.	TEMPÉRATURES.	AUTEURS.
Acide sulfhydrique	1,2759	10°-40°	Müller.
	1,258	»	Masson.
Ammoniac	1,2622	21°-40°	Müller.
	1,3172	0°	Wüllner.
	1,2770	100°	Wüllner.
	1,328	»	Cazin.
	1,300	»	Masson.
Méthane	1,3160	11°-30°	Müller.
	1,315	»	Masson.
Éthylène	1,2430	22°-38°	Müller.
	1,24548	0°	Wüllner.
	1,1870	100°	Wüllner.
	1,240	»	Dulong.
	1,257	»	Masson.
	1,257	»	Cazin.
Mercure	1,66	275°-356°	Kundt et Warburg.
Phosphore	1,175	300°	De Lucchi.
Eau	1,277	103°-104°	De Lucchi.
	1,287	144°-310°	Cohen.
	1,321	100°	Neyreneuf, 1886.
Alcool	1,14	80°	Id.
Éther	1,093	35°	Id.

(1) ...eaux du Mémoire de M. Silvio Lussana.

CONCLUSIONS.

On peut résumer ce Mémoire par les conclusions suivantes :

I. J'ai exposé en détail les recherches que j'ai entreprises sur la question, d'après une méthode nouvelle et avec un appareil nouveau que j'ai tâché de mettre à l'abri des défauts, d'ordre théorique ou expérimental, signalés dans les Travaux antérieurs.

II. Ayant appliqué ma méthode et mon appareil à l'étude de trois gaz, l'air, l'acide carbonique et l'hydrogène, qu'on peut considérer comme les trois types distincts, actuellement connus, de l'état gazeux, j'ai trouvé les résultats suivants :

Air atmosphérique..........	$\gamma = 1,3924$
Acide carbonique...........	$\gamma = 1,298$
Hydrogène..................	$\gamma = 1,384$

(dans les conditions ordinaires de température et de pression).

III. Ma méthode et mon appareil sont applicables, tels quels, à toutes les substances qu'on peut obtenir à l'état gazeux dans les conditions ordinaires de température et de pression. J'ajouterai que l'appareil serait susceptible d'une grande réduction dans les dimensions, — ce qui le rendrait plus pratique, — pourvu qu'elle fût accompagnée d'un accroissement proportionné de la vitesse du coup de piston.

IV. Pour rechercher l'influence de la température sur la valeur de γ et pour étudier les vapeurs, il suffirait, sans modifier la méthode, de substituer une étuve à l'enceinte d'isolement thermique.

Pour rechercher l'influence de la pression sur la valeur de γ, il suffirait de substituer à mon appareil simplifié, tel

que je l'ai employé pour les mesures précédentes, mon appareil primitif, qui comporte un manoscope et un manomètre distincts, en y ajoutant, bien entendu, les modifications de construction rendues nécessaires par l'emploi de fortes pressions.

Je me propose d'effectuer ultérieurement ces différentes recherches complémentaires.

SUR UNE NOUVELLE MÉTHODE CYANIMÉRIQUE ET SUR LES APPLICATIONS QUI EN DÉRIVENT;

Par M. G. DENIGÈS.

PREMIÈRE PARTIE.

PRINCIPE DE LA MÉTHODE ET APPLICATIONS DIRECTES.

Liebig a montré que lorsqu'on ajoutait de l'azotate d'argent à du cyanure de potassium en solution aqueuse, il se formait un cyanure double soluble, d'argent et de potassium, d'après l'équation

$$AzO^3Ag + 2CyK = CyAg, CyK + AzO^3K,$$

et qu'un excès, même très faible, de liqueur argentique était décelé par la précipitation de cyanure d'argent insoluble.

Il a appliqué (¹) cette réaction au dosage de l'acide cyanhydrique libre ou combiné et sa méthode est considérée, jusqu'à présent, comme la plus rigoureuse de celles que nous possédons pour effectuer ce dosage.

(¹) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LXXVII, p. 102.



En effet, le procédé de Buignet, au sulfate de cuivre, si généralement répandu pour l'essai de l'eau distillée du laurier-cerise, manque de précision en ce que, comme l'ont constaté tous ceux qui l'ont employé, la réaction indicatrice finale est indécise à cause d'un virage progressif résultant de la dissociation, variable selon le milieu mais toujours manifeste, du cyanure cupro-ammonique formé; par suite, il conduit le plus souvent à des résultats trop élevés.

Quant aux autres procédés, celui de Fordos et Gélis, fondé sur l'emploi de l'iode, ne peut être mis en pratique qu'en l'absence de corps actifs sur ce métalloïde, et celui moins connu de J.-B. Hannay ([1]), qui consiste à faire agir jusqu'à trouble permanent une solution titrée de chlorure mercurique sur l'acide cyanhydrique en présence d'ammoniaque, est beaucoup plus défectueux encore que les précédents.

Cependant, la méthode de Liebig n'est pas elle-même exempte d'objections : tout d'abord, elle ne peut être utilisée avec rigueur qu'en milieu chimiquement neutre, car, ainsi que l'a fait voir Siebold, elle est notablement en défaut dans le cas d'un surplus de base et elle est totalement inapplicable en présence d'ammoniaque dans laquelle le cyanure d'agent est soluble.

En outre, même lorsqu'on se trouve dans les conditions de neutralité nécessaires mais souvent difficiles à remplir, le précipité de cyanure d'argent, qui par sa persistance doit indiquer la fin de la réaction, est grumeleux et assez cohérent pour offrir une surface relativement faible à l'action dissolvante du cyanure alcalin en excès; aussi se dissout-il lentement, surtout vers la fin de l'opération et l'on est exposé à s'arrêter avant qu'elle soit complète.

([1]) *Journal of the chemical Society*, p. 245; 1878.

On a pensé remédier à cet inconvénient, en conseillant l'addition au liquide cyanuré de chlorure de sodium comme indicateur, mais tous les expérimentateurs qui ont essayé cette modification sont d'accord pour reconnaître qu'elle n'est en rien plus avantageuse que la réaction primitive de Liebig; c'est ce qu'il est facile d'expliquer.

La double décomposition totale entre les sels haloïdes alcalins et l'azotate d'argent peut être représentée par

$$X M_{diss.} + Az O^3 Ag_{diss.} = X Ag_{sol.} + Az O^3 M_{diss.} (+ q^{cal}),$$

égalité dans laquelle M représente un métal alcalin (K, Na, ou AzH^4) et X un halogène (Cl, Br ou I).

Pour les cyanures alcalins, la réaction se produit en deux phases :

$$1. \quad \left\{ \begin{array}{l} 2(Cy M)_{diss.} + Az O^3 Ag_{diss.} \\ \quad = (Cy Ag, Cy M)_{diss.} + Az O^3 M_{diss.} (+ q'^{cal}), \end{array} \right.$$

$$2. \quad \left\{ \begin{array}{l} (Cy Ag, Cy M)_{diss.} + Az O^3 Ag_{diss.} \\ \quad = 2(Cy Ag)_{sol.} + Az O^3 M_{diss.} (+ q''^{cal}). \end{array} \right.$$

Or, en ce qui concerne les chlorures alcalins, q varie de 15,2 à 15,9, selon qu'il s'agit d'ammonium, de potassium ou de sodium; pour les bromures, il varie de 16,5 à 17,1, pour s'élever de 19,5 à 20,2, à mesure que le bromure d'argent, d'abord amorphe, passe à l'état cristallisé; enfin, pour les iodures, il varie de 20,3 à 21,4, pour s'élever de 25,3 à 26,4, l'iodure d'argent changeant, aussi, lentement d'état.

En ce qui a trait aux cyanures, q' est compris entre 31,8 et 32,2 et q'' entre 20,5 et 21, en prenant pour chaleur de formation du cyanure double d'argent et de potassium dissous, le nombre $5^{cal},6$, donné par M. Berthelot (¹).

Il en résulte que q' est constamment plus grand que

(¹) *Comptes rendus*, t. LXXVII, p. 388.

q, qu'il s'agisse d'un chlorure, d'un bromure ou d'un iodure ; c'est pour cela que, en vertu du principe du *travail maximum,* les cyanures doubles des métaux alcalins et d'argent se forment toujours, que leurs générateurs soient ou non en présence des sels haloïdes alcalins.

Mais on voit, en outre, que q'' est de son côté toujours plus grand que q, quand il s'agit des chlorures; d'abord notablement plus grand, puis finalement très rapproché si l'on prend les bromures; toujours plus petit s'il s'agit des iodures.

On peut conclure de là que, même en liquide neutre, *seuls* les iodures alcalins pourront, en dehors du cyanure lui-même, servir d'indicateurs dans la réaction de Liebig, et que si à la rigueur on pouvait songer aux bromures pour jouer ce rôle, il était inadmissible de choisir, comme on l'a fait, les chlorures dans ce but; c'est ce que l'expérience directe confirme pleinement.

J'ai mis dans trois verres volumes égaux (20^{cc}) d'une solution de cyanure de potassium à 1 pour 100, puis dans le premier verre $0^{gr},50$ de chlorure de sodium, dans le second $0^{gr},50$ de bromure de potassium et $0^{gr},50$ d'iodure de potassium dans le troisième. J'ai versé dans chaque verre une dose d'azotate d'argent $\frac{N}{10}$ suffisante pour obtenir un léger précipité que j'ai fait disparaître par 1^{cc} de solution cyanurée; cela fait, j'ai ajouté à chaque essai une quantité d'azotate d'argent égale à celle que j'y avais introduite au début. Il s'est formé dans le premier verre un précipité blanc, cohérent, qui, examiné après lavage et dessiccation, ne renfermait pas de traces de chlorure d'argent et était exclusivement formé de cyanure de ce métal. Dans le deuxième verre le précipité était formé d'un mélange de cyanure et de très peu de bromure d'argent; enfin, dans le troisième verre, le précipité, jaune pâle, était entièrement composé d'iodure d'argent.

En répétant ces expériences et fractionnant le précipité

argentique, je n'ai jamais obtenu que du cyanure d'argent en présence des chlorures alcalins, que de l'iodure d'argent avec les iodures alcalins et, avec les bromures des mêmes métaux, qu'un mélange de cyanure et de bromure d'argent, mélange à proportions variables selon les masses relatives des corps en présence et selon la nature du milieu favorisant plus ou moins rapidement la transformation du bromure argentique amorphe en sel cristallisé.

Par conséquent, il est surabondamment prouvé que dans aucun cas les chlorures ne peuvent servir d'indicateurs dans la réaction de Liebig (puisque, en leur présence ou en leur absence dans la réaction, il ne se forme jamais que du cyanure d'argent comme précipité permanent), et que c'est sans avoir étudié le précipité formé en présence de ces sels par l'azotate d'argent agissant sur les cyanures alcalins et en se basant sur des considérations dénuées de base expérimentale, qu'on a conseillé à tort l'emploi de ces chlorures.

La valeur thermique élevée de la réaction qui donne naissance à l'iodure d'argent et les expériences que je viens de signaler m'ont conduit à essayer les iodures alcalins comme indicateurs dans le dosage des cyanures par les sels d'argent.

Toutefois, en opérant en solution aqueuse simple, on constate que les résultats ne sont pas beaucoup plus satisfaisants que ceux que donne le procédé primitif de Liebig : si l'indicateur est en faible proportion par rapport aux corps à doser, il n'empêche pas la formation passagère de cyanure d'argent et, de plus, les inconvénients résultant de la présence d'un excès de base ne sont pas sensiblement amoindris.

J'ai songé à tenter le dosage en milieu fortement ammoniacal dans le but de dissoudre le cyanure d'argent aussitôt formé et en me basant sur l'insolubilité bien connue de l'iodure d'argent dans l'ammoniaque, sur son

grand état de division quand on en détermine la précipitation en présence de cet alcali et par suite sur sa solubilité immédiate lorsqu'il est mis, en cet état, en contact avec une solution cyanurée même très étendue.

Il s'est trouvé que, dans ces conditions, la réaction se régularise à merveille et les résultats expérimentaux ont permis d'établir combien était nette, sensible et instantanée la réaction indicatrice finale et, ce qui est au moins aussi précieux, avec quelle constance elle se produit, pour des doses égales d'acide cyanhydrique, malgré des variations très marquées dans la composition du milieu cyanuré.

C'est ce que démontrent les essais suivants :

On a dissous $1^{gr},25$ de cyanure de potassium chimiquement pur, dont la pureté avait été vérifiée par le dosage pondéral à l'état de cyanure d'argent, dans une quantité suffisante d'eau pour former 250^{cc} de solution ; on a pris successivement 10^{cc}, 20^{cc}, 30^{cc} et 40^{cc} de ce liquide, correspondant à $0^{gr},050$, $0^{gr},100$, $0^{gr},150$ et $0^{gr},200$ de cyanure de potassium et l'on a additionné chaque prise d'essai de 50^{cc} d'eau, de 5^{cc} d'ammoniaque et de quelques gouttes d'iodure de potassium à 20 pour 100. On a versé ensuite une solution déci-normale d'azotate d'argent jusqu'à trouble persistant et l'on a employé pour arriver à ce résultat les quantités de liqueur argentique mentionnées dans le Tableau suivant :

Quantités prises de cyanure de potassium.	Proportion employée d'azotate d'argent $\frac{N}{10}$.
gr 0,050	cc 3,85
0,100	7,70
0,150	11,50
0,200	15,40

et qui sont dans les rapports 1 : 2 : 3 : 4, comme les quantités de cyanure de potassium mises en expérience.

La somme de ces déterminations correspond à

$$3,85 + 7,70 + 11,50 + 15,40 = 38^{cc},45$$

d'azotate d'argent $\frac{N}{10}$ pour

$$0^{gr},050 + 0^{gr},100 + 0^{gr},150 + 0^{gr},200 = 0^{gr},500$$

de cyanure de potassium.

Puisque $38,45 \times 0^{gr},017$ d'azotate d'argent saturent $0^{gr},500$ de CyK, une molécule gramme, c'est-à-dire 170^{gr} de sel d'argent satureront

$$\frac{0^{gr},500 \times 170}{38,45 \times 0,017} = 130^{gr} \text{ de cyanure de potassium,}$$

soit deux molécules.

Tout se passe donc ici comme dans la réaction fondamentale écrite au début de ce travail et d'après laquelle deux molécules de cyanure alcalin agissent sur une molécule d'azotate d'argent, mais avec cette différence que le louche final, dû à l'iodure d'argent, se produit brusquement, sans terme de passage et persiste indéfiniment une fois formé; de plus, les doses d'azotate d'argent employées sont rigoureusement proportionnelles aux quantités de cyanure à doser. Nous allons voir, en outre, qu'elles sont indépendantes du degré d'alcalinité du milieu.

Les mêmes proportions de cyanure de potassium indiquées précédemment ont été additionnées dans quatre séries d'expériences successives de 100^{cc} d'eau et de 10^{cc}, 20^{cc}, 30^{cc} d'ammoniaque et, enfin, de 30^{cc} d'ammoniaque et 5^{cc} de lessive des savonniers, puis d'iodure de potassium et, enfin, de solution argentique déci-normale jusqu'à louche persistant.

Les quantités d'azotate d'argent respectivement con-

sommées pour chaque série ont été :

$\overset{cc}{3,85}$
7,70
11,50
15,40

c'est-à-dire identiques à celles de la première expérience, malgré de très grandes variations dans l'alcalinité du liquide traité.

J'ai voulu voir si la présence de l'alcool n'apportait pas de perturbations dans ce mode de dosage des cyanures.

Pour cela, six doses égales de cyanure de potassium, dissous dans 10^{cc} d'eau, ont été additionnées l'une de 100^{cc} d'eau, les cinq autres de 100^{cc} d'alcool à 10°, 20°, 50°, 75° et 95°, puis, toutes, de 10^{cc} d'ammoniaque, de 10 gouttes d'une solution d'iodure de potassium à 20 pour 100, enfin, d'azotate d'argent $\frac{N}{10}$, jusqu'à trouble. On a obtenu les résultats consignés ci-contre :

Nature du liquide ajouté.	Proportion d'azotate d'argent employée.
	cc
Eau	6,80
Alcool à 10°	6,80
» à 20°	6,80
» à 50°	6,80
» à 75°	6,85
» à 95°	6,95

prouvant que, jusqu'à 50° de titre, l'alcool se comporte comme l'eau, au point de vue de l'apparition du trouble indicateur et que, même à une plus forte concentration, il modifie à peine les quantités d'azotate d'argent employées pour arriver au terme final.

Des résultats analogues ont été obtenus avec l'eau distillée du laurier-cerise; pour mieux les comparer avec

ceux qu'a donnés, dans les mêmes conditions, la méthode de Liebig, nous allons les rapprocher dans un Tableau.

Quantité prise d'eau distillée du laurier-cerise étendue à moitié titre officinal environ.	Proportion d'azotate d'argent $\frac{N}{10}$ employée — Méthode de Liebig — avec 1^{cc} de lessive de soude.	Méthode de Liebig — avec 5^{cc} de lessive de soude.	Méthode nouvelle — avec 5^{cc} d'ammoniaque.	Méthode nouvelle — avec 10^{cc} d'ammoniaque et 5^{cc} de lessive de soude.
cc	cc	cc	cc	cc
25..........	1,4	2,1	1,2	1,2
50..........	2,6	3,0	2,4	2,4
100..........	5,0	6,1	4,8	4,8

On constate ici l'action nettement retardatrice de la soude dans le procédé de Liebig : lorsque la quantité de lessive atteint 5^{cc}, ce retard peut varier selon la dilution de 20 à 50 pour 100, mais, même lorsque cette dose est minime, il peut s'élever à 5-10 pour 100 et, en outre, la réaction finale est peu nette. Il est d'ailleurs aisé de se convaincre sur ce point, par une expérience directe, de l'avantage de la nouvelle méthode.

Si, en effet, dans une prise d'essai d'eau distillée du laurier-cerise, assez faiblement alcalinisée par la soude, on verse de l'azotate d'argent jusqu'à louche très faible et presque inappréciable, puis quelques centimètres cubes d'ammoniaque pour dissoudre le précipité et clarifier le mélange, l'addition d'un peu d'iodure de potassium au liquide clair produit aussitôt un trouble considérablement plus marqué que le louche précédent et restant d'une absolue permanence.

Il me paraît donc que la méthode qui vient d'être indiquée offre toutes les garanties désirables d'exactitude et de rapidité pour le dosage de l'acide cyanhydrique,

libre ou combiné aux métaux alcalins ou aux métaux tels que le zinc, qui forment, avec lui, des combinaisons solubles dans les alcalis et décomposables par le nitrate d'argent.

DOSAGE DE L'ACIDE CYANHYDRIQUE.

1° *En solution aqueuse pure.* — Le cas le plus simple est celui où l'on a à effectuer le dosage de l'acide cyanhydrique en solution aqueuse pure.

S'il s'agissait de doser l'acide cyanhydrique du Codex de 1884, qui doit être au centième, on en prendrait 10^{cc}, qu'on mettrait dans un vase de Bohême renfermant 10^{cc} d'ammoniaque et 100^{cc} d'eau, puis on ajouterait une dizaine de gouttes d'une solution à $\frac{1}{5}$ d'iodure de potassium et, enfin, de la solution d'azotate d'argent $\frac{N}{10}$, jusqu'à trouble permanent. Chaque centimètre cube de liqueur argentique correspond à $0^{gr},0054$ d'acide cyanhydrique.

On opérerait de même, mais seulement avec 5^{cc} de liquide cyanhydrique, si l'acide à titrer était celui qu'on obtient par la méthode extemporanée de Clarke ([1]) (acide tartrique et cyanure de potassium) et qui est environ au cinquième.

Si l'acide cyanhydrique à analyser était plus concentré que les précédents, tel qu'un acide au dixième, comme l'était celui du Codex de 1866, on en prendrait 5^{cc}, qu'on mettrait immédiatement dans un matras de 500^{cc} contenant environ la moitié de son volume d'eau et 5^{cc} de lessive de soude et l'on achèverait de remplir le récipient, jusqu'au trait de jauge avec de l'eau distillée; puis on opérerait sur 100^{cc} du mélange qu'on additionnerait de

---

([1]) *Lond. Med. Surg. Journ.*, t. VI, p. 524.

10^{cc} d'ammoniaque, d'iodure de potassium et de solution argentique titrée.

2° *Dans l'eau distillée du laurier-cerise.* — L'eau distillée du laurier-cerise présente, sur les solutions cyanhydriques dans l'eau pure, la complication de se troubler spontanément, plus ou moins vite, lorsqu'elle est additionnée d'ammoniaque. Il faut dire que l'hydrobenzamide, qui produit ce louche, ne précipite presque jamais immédiatement après l'addition de l'ammoniaque et qu'il est très rare qu'on n'ait le temps nécessaire d'effectuer le dosage de l'acide cyanhydrique avant cette précipitation; on peut d'ailleurs reculer le moment où elle se produit en ajoutant 5 à 10 pour 100 d'alcool à la prise d'essai. Cependant, si l'on veut l'empêcher totalement, il faut porter la dose d'alcool à 50 pour 100 en volume.

J'ai constaté que la soude caustique ou la potasse, ajoutées en léger excès à l'eau de laurier-cerise, retardent notablement l'instant où le liquide se trouble.

Le Tableau qui suit relate des expériences faites avec 100^{cc} d'une eau distillée du laurier-cerise très chargée en essence, 10^{cc} d'ammoniaque et des proportions variables d'alcool et de lessive des savonniers :

Nature et doses des produits ajoutés à 100^{cc} d'eau distillée du laurier-cerise.			Temps écoulé depuis l'addition des réactifs, jusqu'à apparition d'un léger louche.
cc	cc		h m
10 d'ammoniaque	»	....	5
»	+ 5	d'alcool................	8
»	+ 10	»	11
»	+ 25	»	30
»	+ ½	lessive des savonniers...	30
»	+ 1	« ...	26
»	+ 5	« ...	20
»	+ 10	d'alcool et $\frac{1}{2}^{cc}$ de lessive.	50
»	+ 20	» ½ » .	1.30

Ces expériences montrent que l'addition de $\frac{1}{2}$ centimètre cube pour 100 de lessive des savonniers permet au liquide de rester limpide, pendant une demi-heure, avec les eaux de laurier-cerise les plus chargées en essence que j'aie ainsi examinées; le précipité d'hydrobenzamide ne s'est jamais formé avant vingt ou vingt-cinq minutes et, dans certains cas, il a mis près d'une heure à se produire.

Une plus grande quantité d'alcali est plus défavorable qu'utile pour le but que nous poursuivons ici.

Mais l'alcalinisation préalable de l'eau distillée du laurier-cerise par la soude ou la potasse a encore un avantage.

Georg. Gregor, dans une étude récente sur la détermination pondérale de l'acide cyanhydrique [1], a fait remarquer que l'addition d'ammoniaque à l'eau de laurier-cerise faisait baisser rapidement son titre en CyH. Il a notamment montré qu'une telle eau, renfermant par litre $0^{gr},945$ de CyH, n'en cédait plus aux sels d'argent que $0^{gr},850$ au bout de dix minutes et que $0^{gr},796$ après un quart d'heure de contact avec l'ammoniaque.

Ces faits m'ont d'autant plus surpris que j'avais déjà eu, à maintes reprises, l'occasion d'observer combien étaient stables les solutions de cyanure de potassium alcalinisées par un alcali fixe ou par l'ammoniaque; cependant les résultats annoncés par Gregor sont bien exacts, ainsi que j'ai pu m'en assurer.

Pour essayer de les expliquer, j'ai pris une solution diluée d'acide cyanhydrique, dont 100^{cc} renfermaient $67^{mgr},5$ d'acide anhydre (détermination pondérale), et j'ai distribué, dans neuf flacons, neuf doses de chacune 100^{cc} de la même solution, en mettant, en outre, dans trois des flacons, 10^{cc} d'ammoniaque, dans trois autres, $\frac{2}{1}$ centimètre cube de lessive des savonniers et 10^{cc} d'am-

---

(1) G. Gregor, *Zeitschrift für analytische Chemie*, p. 30; janvier 1894.

moniaque, dans les trois derniers, 5^{cc} de lessive de soude seulement. *Après quatre jours de contact la dose de* CyH, *retrouvée à l'analyse, n'avait pas varié dans les neuf flacons.*

Au contraire, en opérant de la même manière avec de l'eau distillée du laurier-cerise, renfermant par litre $0^{gr},540$ de CyH, j'ai trouvé pour les solutions ammoniacales simples :

$0^{gr},540$ au bout d'une minute de contact,
$0^{gr},507$ au bout de cinq minutes de contact,
$0^{gr},432$ au bout de vingt minutes de contact.

Pour les liqueurs sodico-ammoniacales, je n'ai pas constaté de variations de titre après plus d'une heure et avec les prises d'essai alcalinisées par la soude seule, la dose de CyH, retrouvée le lendemain du mélange, était encore de $0^{gr},540$ par litre.

Ces résultats prouvent que les *solutions cyanhydriques pures,* sursaturées par la soude, la potasse ou l'ammoniaque, se conservent fort longtemps intactes comme celles de cyanure de potassium, mais qu'*en présence des principes accessoires de l'eau distillée du laurier-cerise,* elles ne gardent leur titre qu'avec les alcalis fixes, et qu'en contact avec l'ammoniaque, elles s'altèrent très vite à moins d'être, au préalable, saturées par un hydrate alcalin.

Il était tout naturel de penser que cette anomalie avait pour cause les principes aldéhydiques de l'huile essentielle, passés à la distillation en même temps que CyH.

Pour le vérifier, j'ai fait deux nouvelles séries de neuf expériences, chacune avec 100^{cc} d'acide cyanhydrique étendu, pur, et, d'une part, 3 gouttes d'aldéhyde benzoïque, de l'autre, 3 gouttes d'essence de laurier-cerise; comme précédemment, j'ajoutais dans chaque série, à un lot de trois flacons, 10^{cc} d'ammoniaque, à un second lot, $\frac{1}{2}$ centimètre cube de lessive de soude et 10^{cc} d'ammoniaque; enfin à un troisième, 5^{cc} de lessive.

Au bout d'un jour, les solutions sodiques avaient conservé leur titre; il en était de même, après plusieurs heures de contact, des solutions sodiques et ammoniacales; quant au contenu des flacons additionné d'ammoniaque seule, ils avaient perdu, au bout d'une demi-heure, de 12 à 20 pour 100 de leur CyH et, après une heure, 25 pour 100 environ.

L'influence des composés aldéhydiques est donc ici manifeste : or, on ne peut supposer qu'ils agissent en fixant CyH, qui serait ultérieurement transformé par hydratation en groupement acide-alcool, donnant ainsi, avec l'aldéhyde benzoïque, l'acide phénylglycolique,

$$C^6H^5-CH.OH-CO.OH,$$

ou plutôt ses sels, car dans cette hypothèse on ne verrait pas pourquoi les alcalis fixes, dont l'influence hydratante vis-à-vis du groupe CAz est toujours très supérieure à celle de l'ammonique, n'agiraient pas dans ce cas au moins aussi bien que cette dernière. Du reste on ne retrouve pas d'acide phénylglycolique à l'analyse.

L'interprétation du phénomène se fait au contraire aisément et l'examen analytique la confirme, en tenant compte de ce qu'on connaît sur l'action simultanée de l'ammoniaque et de l'acide cyanhydrique sur l'hydrure de benzoyle, étudiée autrefois par Laurent et dans laquelle il se produit de la benzhydramide et du cyanazobenzoyle, substances où CyH est dissimulé à ses réactifs habituels et prenant naissance d'après les équations

$$\underbrace{3\begin{pmatrix} C^6H^5 \\ | \\ CH.O \end{pmatrix}}_{\text{Aldéhyde benzoïque.}} + AzH^3 + H-\dot{C}\equiv Az = \underbrace{\begin{matrix} C^6H^5 & C^6H^5 & C^6H^5 \\ | & | & | \\ CH & CH & CH \\ \diagup \quad \diagdown\diagup & \diagdown\diagup & /\!/ \\ Az\equiv C \quad & O & Az \end{matrix}}_{\text{Benzhydramide.}} + 2H^2O,$$

$$2\underbrace{\begin{pmatrix} C^6H^5 \\ | \\ CH.O \end{pmatrix}}_{\text{Aldéhyde benzoïque.}} + AzH^3 + H-C\equiv Az = \underbrace{\begin{array}{ccc} & C^6H^5 & C^6H^5 \\ & | & | \\ & CH & CH \\ & / \quad \backslash & /\!/ \\ Az\equiv C & & Az \end{array}}_{\text{Cyanazobenzoyle.}} + 2H^2O,$$

dont la constitution et le mode de formation sont du même ordre que ceux de l'hydrobenzamide :

$$3\underbrace{\begin{pmatrix} C^6H^5 \\ | \\ CH.O \end{pmatrix}}_{\text{Aldéhyde benzoïque.}} + 2AzH^3 = \underbrace{\begin{array}{ccc} C^6H^5 & C^6H^5 & C^6H^5 \\ | & | & | \\ CH & CH & CH \\ \backslash\!\backslash \quad / & \backslash & /\!/ \\ Az & & Az \end{array}}_{\text{Hydrobenzamide.}}.$$

Les alcalis fixes empêchent la production de ces corps cyanogénés en retenant CyH à l'état de cyanure alcalin, forme sous laquelle il ne peut plus entrer en combinaison avec les aldéhydes et conserve son action sur les sels d'argent.

La conséquence pratique de ces expériences est que dans le dosage volumétrique de l'eau distillée du laurier-cerise en milieu ammoniacal, soit par la méthode de Buignet, soit par celle beaucoup plus précise que j'indique ici, il est utile d'additionner la prise d'essai de l'eau à titrer (100^{cc} par exemple) de 10 à 15 gouttes de lessive des savonniers avant d'ajouter l'ammoniaque (10^{cc}) et les réactifs indiqués dans l'une et l'autre méthode (soit 10 gouttes d'une solution de IK à 20 pour 100 et de l'azotate d'argent $\frac{N}{10}$ jusqu'à louche persistant pour le procédé à l'iodure).

On aura ainsi la certitude d'opérer en toute rigueur avec des liquides limpides et les résultats trouvés volumétriquement par les solutions d'argent cadreront absolument avec ceux que fournit la méthode pondérale, en prenant les précautions recommandées par Gregor dans son travail.

On voit aussi qu'en ce qui concerne les solutions d'acide cyanhydrique pur, la saturation par l'ammoniaque seule, indiquée précédemment, suffit pour le dosage exact, sans qu'on ait à redouter aucune altération.

On pourra faire en Toxicologie une utile application des faits qui précèdent pour la détermination quantitative de CyH, en faisant passer dans l'eau alcalinisée les produits volatils fournis par les matières suspectes traitées par les méthodes classiques, celle de Jacquemin par exemple, puis ajoutant de l'ammoniaque, de l'iodure de potassium et de l'azotate d'argent à la façon indiquée plus haut.

DOSAGE DES CYANURES.

1° *Cyanures alcalins et cyanures décomposables par les alcalis.* — Le cyanure de potassium, le plus important des cyanures alcalins, nous servira d'exemple. On en pèse 1^{gr} qu'on dissout dans quantité suffisante d'eau pour faire 1^{lit} de solution. On effectue le dosage sur 100^{cc} de cette solution filtrée, additionnés de 10^{cc} d'ammoniaque, puis d'iodure de potassium et enfin d'azotate d'argent $\frac{N}{10}$ jusqu'à louche fixe.

Si le cyanure renfermait des sulfures, ce qui arrive pour certains échantillons commerciaux, on en ferait dissoudre 1^{gr} dans 100^{cc} et 5^{cc} de lessive des savonniers, on ajouterait 10^{cc} d'une solution de sulfate de zinc à 10 pour 100, quelques gouttes de sous-acétate de plomb pour enlever les dernières traces de sulfures et l'on compléterait le volume à 500^{cc} avec de l'eau distillée; puis, on prélèverait 100^{cc} du liquide clair obtenu par repos ou mieux par filtration, qu'on titrerait à l'argent après addition de 10^{cc} d'ammoniaque. Chaque centimètre cube d'azotate d'argent employé représente $0^{gr},013$ de CyK.

Pour les cyanures décomposables par les alcalis, on en

prendrait un point déterminé qu'on mettrait en présence de lessive de soude ou d'ammoniaque, on compléterait à un volume donné avec de l'eau distillée et l'on pratiquerait le dosage sur une portion aliquote du liquide filtré.

2° *Cyanure mercurique.* — Le cyanure mercurique ne se prête pas à la double décomposition avec l'azotate d'argent, selon le mode habituel des cyanures alcalins, parce que cette double décomposition serait fortement endothermique. Pour la même raison, il n'est précipité ni par les alcalis, ni par l'iodure de potassium.

C'est ce qu'on traduit habituellement en disant que dans le cyanure de mercure les deux éléments de ce sel sont indécelables à leurs réactifs ordinaires.

Mais le sulfure de sodium pouvant fournir une réaction exothermique, selon l'équation

$$\underbrace{Cy^2Hg}_{\text{diss.}+20^{cal},8.} + \underbrace{SNa^2}_{\text{diss.}+103^{cal},2.} = \underbrace{SHg}_{\text{sol.}+19^{cal},9.} + \underbrace{2(CyNa)}_{\text{diss.}+119^{cal},8.} \quad (+15^{cal},7),$$

permet de mettre le cyanogène sous la forme de cyanure alcalin, qui peut dès lors se doser en milieu ammoniacal par l'azotate d'argent en présence de l'iodure de potassium comme indicateur.

La condition indispensable est d'abord d'employer un excès de sulfure de sodium de façon à décomposer tout le cyanure de mercure et ensuite d'enlever l'excès de sulfure par un réactif approprié; finalement on filtre pour séparer le précipité formé.

Dans la pratique on opérera ainsi :

On placera dans un matras jaugé de 200^{cc}, $0^{gr},50$ de cyanure mercurique, ou une proportion de solution de ce corps n'en renfermant pas une dose supérieure à ce poids; on ajoutera 5^{cc} de lessive des savonniers et 25^{cc} d'une solution de sulfure de sodium préparée de la façon suivante :

Saturer par un courant d'hydrogène sulfuré, lavé, un

mélange de 10^{cc} de lessive des savonniers et de 25^{cc} d'eau; ajouter 10^{cc} de la même lessive et une quantité suffisante d'eau pour faire 1^{lit} de solution.

Après cette addition de monosulfure, il se forme un abondant précipité noir de SHg; on verse alors dans le matras 10^{cc} d'une solution à 10 pour 100 de sulfate de zinc et enfin 10 gouttes de sous-acétate de plomb; on complète le volume à 200^{cc} avec de l'eau distillée, puis on jette le tout sur un grand filtre; le liquide passe vite et très clair.

On prélève 100^{cc} du filtratum, correspondant à la moitié de la substance prise, on ajoute 10^{cc} d'ammoniaque, de l'iodure de potassium et de l'azotate d'argent $\frac{N}{10}$ jusqu'à louche persistant : on effectue les calculs, en sachant que 1^{cc} de liqueur argentifère correspond à $0^{gr},0252$ de cyanure mercurique.

En opérant comme il vient d'être dit, sur $0^{gr},500$ de Cy^2Hg pur, j'ai employé $9^{cc},9$ de solution d'argent, correspondant à $9,9 \times 0^{gr},0252 \times 2 = 0^{gr},496$ de sel de mercure; avec $0^{gr},250$ du même produit, j'ai employé $4^{cc},9$ d'azotate d'argent équivalent à $4,9 \times 0^{gr},0252 \times 2 = 0^{gr},247$ de cyanure; enfin avec un mélange de $0^{gr},125$ de Cy^2Hg et $0^{gr},250$ de Cl^2Hg, j'ai retrouvé $0^{gr},124$ du premier sel. Tous ces chiffres sont donc des plus satisfaisants.

Pour la décomposition du cyanure mercurique il faut se garder d'employer le sulfure d'ammonium à la place des sulfures alcalins. Ce corps, en effet, presque toujours polysulfuré, tend à donner du sulfocyanate avec le cyanure alcalin produit et occasionne ainsi des pertes dans le titrage.

Il est toujours bon, enfin, de s'assurer, après avoir versé le sulfure de sodium dans le matras, qu'il reste un petit excès de sel non décomposé; il suffira pour cela de porter une goutte de liquide surnageant le précipité sur une goutte de sous-acétate de plomb qui devra noircir, sinon on ajouterait encore au mélange un peu de sulfure alcalin.

Moyennant ces diverses précautions, on effectuera des dosages très rigoureux de cyanure de mercure.

DEUXIÈME PARTIE.

APPLICATIONS INDIRECTES.

DOSAGE VOLUMÉTRIQUE DE L'ARGENT SOUS UNE FORME QUELCONQUE.

La méthode cyanimétrique qui vient d'être développée est surtout intéressante par les nombreuses applications qui en découlent et qui ont toutes pour principe le dosage facile de l'argent, dans les liquides argentifères, à l'aide d'une liqueur titrée de cyanure de potassium ajoutée en excès audit liquide rendu fortement ammoniacal, en se servant d'une solution déci-normale argentique et, comme indicateur, d'iodure de potassium.

Il convient donc d'étudier soigneusement ce mode de dosage et, tout d'abord, la liqueur titrée de cyanure de potassium qui en est la base fondamentale.

J'ai déjà dit plus haut que les solutions de cyanure de potassium, à environ 1 pour 100, sont d'une stabilité surprenante; fait plus inattendu encore, cette stabilité est accrue par la présence d'un alcali.

C'est ainsi que 20^{cc} de trois solutions de CyK pur, à 9^{gr} par litre (l'une chimiquement neutre, que je désignerai par la lettre A; une deuxième, B, renfermant, outre le cyanure, 25^{cc} d'ammoniaque par litre; la troisième, C, contenant 25^{cc} de lessive des savonniers), étant additionnés de 100^{cc} d'eau, de 5^{cc} d'ammoniaque et d'un peu d'iodure de potassium, absorbaient pour leur transformation

en cyanure double les quantités d'azotate d'argent $\frac{N}{10}$ indiquées ci-dessus :

	Solutions.		
	A.	B.	C.
	cc	cc	cc
Aussitôt après la préparation........	13,85	13,85	13,85
Après quinze jours..................	13,80	13,85	13,85
Après un mois......................	13,70	13,80	13,85
Après une minute d'ébullition.......	13,40	13,80	13,85
Après trois minutes d'ébullition.....	12,60	12,90	13,80
Après cinq minutes d'ébullition......	11,90	12,00	13,75

Ce qui démontre l'invariabilité de titre de ces solutions au bout de quinze jours, à froid, et la grande stabilité des solutions alcalines, même à chaud, surtout de celles qui renferment de la soude, les solutions ammoniacales s'altérant à la façon des solutions neutres, lorsqu'elles ont perdu leur gaz ammoniac.

Cette quasi-inaltérabilité des liquides cyanurés, à froid, lorsqu'ils ont été alcalinisés au préalable par la soude ou l'ammoniaque, permet de préparer une liqueur titrée de cyanure de potassium, stable et équivalente volume à volume à l'azotate d'argent $\frac{N}{10}$.

Pour cela on met, dans un ballon de 1^{lit}, 16 à 18^{gr} de cyanure potassique (le plus pur que fournit le commerce) et environ $\frac{1}{2}$ litre d'eau; après dissolution on ajoute 10^{cc} de lessive des savonniers ou d'ammoniaque, on remplit jusqu'au trait de jauge et l'on filtre. On procède alors au titrage du liquide obtenu en en mettant dans un vase de Bohême 10^{cc} avec 100^{cc} d'eau, 10^{cc} d'ammoniaque et 10 gouttes d'iodure de potassium à 20 pour 100 (proportion qui devra toujours être prise dans tous les essais), puis on verse de l'azotate d'argent déci-normal jusqu'à louche faible, mais persistant. Soit t^{cc} la dose d'azotate d'argent ainsi dépensée : cette quantité sera constamment supérieure à 10^{cc}, si le cyanure employé était suffisamment pur. La différence

$(t - 10)$ indique la quantité d'eau qu'il faudra ajouter à chaque 10^{cc} du liquide cyanuré pour le rendre équivalent à l'azotate d'argent, c'est-à-dire déci-normal par rapport à ce réactif.

Une telle solution est si peu altérable, que j'en conserve un échantillon, préparé depuis plus de trois mois, avec de la soude, et qui n'a pas varié dans son titre.

Pour effectuer le titrage d'une combinaison argentique quelconque, on en pèse une quantité voisine du millième de son équivalent et, si elle n'est pas soluble dans l'eau, on la solubilise soit dans l'ammoniaque, soit dans la solution $\frac{N}{10}$ de cyanure, soit enfin dans l'acide azotique. Aucun composé de l'argent ne résiste à ces trois dissolvants, pris isolément ou successivement.

La quantité pesée doit être dissoute, pour le chlorate, le chlorure, le bromate, l'iodate, le sulfate, l'acétate, etc., dans 10^{cc} d'ammoniaque et 5^{cc} d'eau, soit à froid, soit plutôt à une douce chaleur; pour le ferrocyanure, le bromure et surtout l'iodure, il faut verser en même temps la solution de Cy K, qu'on n'ajoute qu'après solubilisation pour les autres sels.

Pour les phosphates, arséniates, chromates, oxydes et surtout pour le sulfure, il est préférable de dissoudre la matière à chaud dans un peu d'acide azotique étendu de son volume d'eau, puis de sursaturer par l'ammoniaque et d'ajouter le cyanure alcalin après refroidissement.

Le chromate se dissout quelquefois lentement dans l'acide azotique, mais si, après quelques instants de chauffe, il laisse encore un résidu, l'addition d'ammoniaque le fait entièrement disparaître.

Lorsque la combinaison d'argent est complètement solubilisée et se trouve en présence d'un petit excès d'ammoniaque (5^{cc} à 10^{cc}) et de 20^{cc} de solution $\frac{N}{10}$ de CyK, on ajoute 100^{cc} d'eau, l'iodure de potassium, et on verse peu à

peu la solution $\frac{N}{10}$ d'azotate d'argent jusqu'à louche persistant.

La différence entre le titre des 20^{cc} de Cy K employés et la proportion de liqueur argentique consommée pour obtenir la réaction indicatrice finale correspond à une égale quantité de solution déci-normale du composé argentique essayé; il est aisé d'en déduire la proportion pondérale.

J'ai ainsi obtenu entre autres chiffres, tous très satisfaisants :

Substance.	Quantité prise.	Quantité trouvée.
	gr	gr
$ClAg$	0,140	0,140
$BrAg$	0,155	0,154
IAg	0,221	0,219
ClO^3Ag	0,187	0,185
IO^3Ag	0,252	0,249
SO^4Ag^2..........	0,150	0,150
PO^4Ag^3..........	0,111	0,109
$Cr^2O^7Ag^2$..........	0,216	0,216
SAg^2..........	0,155	0,153

Comme on devait s'y attendre, l'iodure est le plus long à dissoudre; il est besoin de le faire macérer un temps assez long dans le cyanure, en flacon bouché, en s'aidant, s'il le faut, d'une douce chaleur.

En présence du cuivre ou du mercure, il convient de précipiter par un chlorure la solution où l'on veut doser l'argent, après l'avoir acidulée s'il y a lieu avec l'acide azotique; le précipité filtré et lavé est alors dissous dans le cyanure et l'ammoniaque, puis titré.

Cette méthode a sur celle de Volhard, au sulfocyanate potassique, et à plus forte raison sur celle de Mohr, l'avantage de l'uiversalité la plus absolue, puisque tous les composés de l'argent, sans exception, en sont justifiables.

Nous allons l'utiliser, dans ce qui va suivre, soit pour doser l'argent insolubilisé sous une forme quelconque, soit,

l'argent resté dissous dans une réaction ayant donné lieu à une précipitation, déduire, des quantités trouvées, la proportion de la substance dont l'activité chimique s'est ainsi manifestée sur les sels d'argent. Mais nous distinguerons plusieurs cas selon que l'argent est précipité à l'état salin ou métallique et que cette précipitation a lieu en milieu acide ou ammoniacal.

A. Méthodes de dosage dans lesquelles l'argent est précipité à l'état de combinaisons insolubles (*en solution acide*).

1° DOSAGE DES CHLORURES.

La méthode cyanimétrique pour le dosage des combinaisons argentiques permet de déterminer la proportion de métal que renferme un précipité de chlorure d'argent, sans qu'on ait besoin d'avoir recours aux pesées, mais elle donne aussi la possibilité d'opérer par reste et de doser les chlorures dans des liquides où les autres procédés sont difficiles à employer ou manquent de rigueur.

Nous examinerons à ce point de vue les liquides de l'organisme et les boissons fermentées.

Liquides de l'organisme. — Ils doivent être divisés en deux catégories, selon qu'ils peuvent ou non être examinés sans traitement préalable.

a. Liquides dans lesquels on peut effectuer directement le dosage des chlorures.

1° *Bile.* — Mettre, dans un ballon de 200^{cc}, 20^{cc} de bile et 2^{cc} d'acide azotique ; le liquide passe au vert franc ; ajouter 20^{cc} d'azotate d'argent $\frac{N}{10}$, compléter le volume à 200^{cc} avec de l'eau distillée et filtrer. Quand le filtratum est absolument limpide, en introduire 100^{cc} dans un vase de Bohême avec 15^{cc} d'ammoniaque, 10 gouttes d'une so-

lution de IK à 20 pour 100 et 10^{cc} de CyK $\frac{N}{10}$. Cela fait, verser goutte à goutte de l'azotate d'argent $\frac{N}{10}$ jusqu'à louche persistant et soit n^{cc} la quantité de cette dernière liqueur, employée pour arriver à ce résultat.

La proportion de solution d'argent précipitée par les chlorures de 10^{cc} de bile est par suite :

$$10 - (10 - n) = n^{cc}.$$

En multipliant ce chiffre par 100 et par $0^{gr},00585$, c'est-à-dire par $0^{gr},585$, on aura, exprimée en ClNa, la teneur en chlorures d'un litre de bile. En faisant varier la dose d'acide azotique de 2 à 10^{cc}, les résultats numériques sont les mêmes, mais la teinte du liquide traité est modifiée et devient finalement rougeâtre.

Quelle qu'en soit la couleur, elle ne gêne nullement pour apprécier, la fin de la réaction, qui est basée sur l'apparition d'un trouble et non d'une coloration déterminée.

En opérant ainsi, avec une bile de bœuf, j'ai trouvé $n = 4,5$, correspondant à $2^{gr},63$ de ClNa par litre; le dosage après incinération, très difficile à conduire, vu la forte proportion de matières organiques, avait donné $2^{gr},54$. Dans de la bile de mouton, n égalait 8,6, correspondant à $5^{cc},03$ de ClNa, le dosage après incinération ayant donné $4^{gr},90$ de ClNa par litre. Quant aux faibles différences trouvées dans les deux méthodes, elles correspondent à une perte dans la calcination, ce qui rend préférable le procédé cyanimétrique.

2° *Urines.* — On les traite comme la bile, mais en les diluant à moitié, au tiers ou au quart lorsqu'elles renferment plus de $5^{gr},50$ de chlorures par litre, ce qu'un dosage approximatif au nitrate d'argent avec 1^{cc} d'urine, 50^{cc} d'eau et le chromate de potassium comme indicateur, permettra de connaître très vite; l'acidulation sera faite avec

5^{cc} d'acide azotique. Mieux que tout autre liquide de l'organisme, les urines offrent le moyen de juger la valeur de la méthode, car le précipité qu'elles donnent par l'azotate en présence de l'acide azotique est exclusivement formé de ClAg; on doit donc, en dissolvant ce précipité dans l'ammoniaque et le cyanure de potassium et titrant l'argent ainsi solubilisé, obtenir le même chiffre que donne la détermination indirecte de ce métal dans le filtratum; c'est ce que l'expérience confirme :

Proportion de ClNa par litre déduite.	Urines normales. 1.	2.	3.	4.	Urines diabétiques. 1.	2.	3.	4.
1° De la composition du précipité...	gr 9,50	gr 6,35	gr 11,70	gr 4,25	gr 2,97	gr 4,10	gr 3,55	gr 7,02
2° De la composition de la première moitié du filtratum..........	9,50	6,35	11,75	4,25	2,97	4,20	3,55	7,10
3° De la composition de la deuxième moitié du filtratum........... (y compris les eaux de lavage).	9,50	6,40	11,70	4,30	2,97	4,15	3,60	7,10

Avec certaines urines fortement albumineuses et celles surtout qui renferment de la globuline, il est nécessaire, pour avoir un filtratum clair, de porter le mélange au bain-marie pendant dix minutes ou un quart d'heure et de compléter le volume après refroidissement. Le dosage comparatif après incinération démontre que l'albumine n'apporte ainsi aucune perturbation dans le titrage. Il est utile, enfin, de faire remarquer que dans ce procédé, lorsqu'on a sursaturé le liquide par l'ammoniaque, les phosphates terreux forment un précipité floconneux mais très léger et qui, grâce à la forte dilution, ne nuit en rien à l'appréciation de la réaction finale.

3° *Suc gastrique, salive, liquides kystiques très peu ou pas albumineux.* — On opère point par point pour ces liquides comme pour l'urine; l'action de la chaleur est rarement nécessaire : on ne porterait au bain-marie que dans le cas où le liquide resterait opalescent après filtration répétée. Dans le cas où le liquide examiné serait très pauvre en chlorures, on pourrait en prendre 25^{cc} et compléter le volume à 100^{cc} dont on prendrait 80^{cc}, soit les $\frac{4}{5}$, correspondant à 20^{cc} du liquide primitif.

b. Liquides nécessitant un traitement préalable avant la précipitation des chlorures.

1° *Sang.* — Prendre 25^{cc} de sang dilué à moitié par une solution saturée à froid de fluorure de sodium, qui a l'avantage, tout en empêchant la coagulation de ce sang, d'en assurer assez longtemps la conservation et les verser dans un matras de 250^{cc} avec 10^{cc} d'acide azotique pur, compléter le volume avec de l'eau et filtrer.

Recueillir 200^{cc} du liquide clair qu'on mettra dans un matras de 250^{cc} avec 20^{cc} d'azotate d'argent $\frac{N}{10}$, porter au bain-marie pendant dix minutes, laisser refroidir, compléter le volume et filtrer.

Prendre 200^{cc} de filtratum, correspondant à 8^{cc} de sang non dilué, ajouter 20^{cc} d'ammoniaque, 10^{cc} de CyK $\frac{N}{10}$, de l'iodure de potassium et enfin de l'azotate d'argent $\frac{N}{10}$ jusqu'à louche, soit q la quantité consommée.

La proportion x de chlorures, comptés en ClNa, contenue dans 1 litre de sang, sera

$$x = (16 + q - 10) \times 0^{gr},00585 \times \frac{1000}{8} = (6 + q) \times 0^{gr},731.$$

Il se pose, à propos du sang, une question qui se retrouve, mais à un degré infiniment moindre pour les autres dosages

que nous étudions ici et dans lesquels on doit déterminer la formation d'un précipité.

Appelons p le volume de ce précipité, V le volume total occupé par le liquide dilué dans lequel s'est faite la précipitation, m la proportion de ClNa trouvée dans 1 litre du filtratum ramené par le calcul à l'état de concentration du liquide analysé, enfin x la dose réelle de ClNa, existant dans 1 litre de ce liquide; on aura évidemment

$$x = m \times \frac{V - p}{V}.$$

Dans le cas du sang $V = 250^{cc}$ et p est voisin de $2^{cc},5$ (en effet, le sang renferme environ le cinquième de son poids de substances précipitables par l'acide azotique et dont la densité est supérieure à l'unité; 25^{cc} de sang dilué à $\frac{1}{2}$, soit $12^{cc},5$ de sang non dilué, pourront donc donner $2^{cc},5$ de substances solides); par suite

$$x = m \times \frac{250 - 2,50}{250} = m - \frac{m}{100};$$

c'est-à-dire que la différence entre la quantité vraie et la quantité calculée ne dépasse pas $\frac{1}{100}$, correction qu'on pourra faire, mais qui sera négligeable, car elle est de l'ordre de grandeur des causes d'erreur pouvant résulter de la mesure de volume d'argent nécessaire pour la précipitation; à plus forte raison est-elle négligeable dans les liquides kystiques, même les plus albumineux, où la différence n'est pas de $\frac{1}{200}$ et elle serait tout à fait illusoire pour les liquides peu ou pas albumineux où le précipité, presque uniquement formé de ClNa, n'entraîne pas, par le volume qu'il occupe, une différence de plus de 2 ou 3 millièmes dans le titrage, ainsi que nous l'a appris le Tableau des essais pratiqués sur les urines.

2° *Liquides kystiques très albumineux.* — On opérera comme pour le sang, mais en diluant à moitié avec de l'eau



pure, le fluorure de sodium étant ici inutile. On acidulera avec 5^{cc} seulement d'acide azotique. Il sera utile aussi d'employer 30^{cc} d'azotate d'argent au lieu de 20^{cc}. Les calculs seront modifiés en conséquence, c'est-à-dire que dans la formule indiquée pour le sang, on remplacera $(6+q)\times 0^{gr},731$ par $(14+q)\times 0^{gr},731$.

3° *Lait.* — On pourrait opérer pour le lait comme pour les liquides précédents, mais en remplaçant l'acide azotique par $0^{cc},05$ d'acide acétique et ne mettant le premier de ces acides, à la dose de 2^{cc}, que dans le premier filtratum. Mais je me suis assuré qu'il était plus simple, quoique aussi exact, de procéder comme suit :

On met, dans un matras de 250^{cc}, 20^{cc} de lait, 5^{cc} de métaphosphate de soude à 5 pour 100, 100^{cc} d'eau environ, et 2^{cc} d'acide azotique. On ajoute 20^{cc} d'azotate d'argent $\frac{N}{10}$ et on complète le volume à 250^{cc}. On filtre, en rejetant à trois ou quatre reprises sur le papier le liquide qui passe au début et qui est un peu louche. Quand le filtratum est absolument limpide on en mesure 125^{cc} qu'on additionne de 10^{cc} d'ammoniaque, d'iodure de potassium, de 10^{cc} de CyK $\frac{N}{10}$, puis d'azotate d'argent jusqu'à louche. Soit q le nombre de centimètres cubes employés pour arriver à ce résultat. La proportion x de ClNa contenue dans 1^{lit} de lait sera

$$x=[10-(10-q)]\times 0^{gr},00585\times\frac{1000}{10}=q\times 0^{gr},585.$$

J'ai constaté, chose intéressante dans la pratique, qu'on arrive au même résultat avec 10^{cc} de lait additionnés de dix gouttes d'une solution saturée à froid de CrO^4K^2, puis d'azotate d'argent $\frac{N}{10}$ jusqu'à coloration très faiblement rougeâtre, la caséine ne gênant en rien le dosage direct des chlorures dans le lait par la méthode de Mohr.

Dosage des chlorures dans les vins, vinaigres et autres boissons fermentées. — Pour les vins rouges, on chauffe dans une capsule de porcelaine 50^{cc} de vin jusqu'à l'ébullition qu'on maintient deux ou trois minutes; cela fait, on enlève le feu, puis on verse aussitôt dans la capsule 2^{cc} d'acide azotique concentré pur et l'on agite. Le liquide devient d'abord rouge très vif, puis jaunit en laissant déposer des flocons colorés : si ce résultat n'était pas atteint au bout d'une minute, on ajouterait encore 1^{cc} d'acide. Dès qu'on l'a obtenu, on verse 20^{cc} d'azotate d'argent $\frac{N}{10}$ (quantité généralement suffisante), on laisse refroidir et on met le tout dans un matras jaugé de 200^{cc} ou 250^{cc}, et on achève de remplir jusqu'au trait de jauge avec de l'eau distillée; on jette le mélange sur un grand filtre, on repasse les premières portions jusqu'à ce que le filtratum soit très clair et l'on recueille la moitié du liquide primitif total (100^{cc} ou 125^{cc} selon le cas) que l'on met dans un vase de Bohême avec 15^{cc} d'ammoniaque, dix gouttes de solution d'iodure de potassium à $\frac{1}{5}$, qui devront produire un trouble dans le liquide si la dose d'azotate d'argent ajoutée au début était, comme il le faut, en léger excès; puis on verse 10^{cc} de solution de CyK $\frac{N}{10}$ et enfin de l'azotate d'argent $\frac{N}{10}$ jusqu'à ce que le mélange devienne louche et comme fluorescent.

Soit q la quantité d'azotate d'argent consommée pour obtenir ce trouble final; en appelant x la proportion de sel d'argent qui se trouvait en excès dans la moitié employée du filtratum, nous pourrons écrire

$$x + q = 10,$$

puisqu'il faut 10^{cc} de AzO^3Ag pour saturer 10^{cc} de CyK; d'où $x = 10 - q$.

Or, nous avons mis, dans 50^{cc} de vin, 20^{cc} de liqueur d'argent ; la moitié du filtratum renfermant $(10 - q)^{cc}$ de solution argentique en excès, le filtratum entier en contenait deux fois $(10 - q)^{cc}$, soit $20^{cc} - 2q$. La proportion d'argent précipitée par 50^{cc} de vin est donc

$$20 - (20 - 2q) = 2q^{cc}.$$

1^{lit} de vin en précipiterait par suite

$$2q \times \frac{1000}{50} = (q \times 40)^{cc},$$

correspondant à $q \times 40 \times 0^{gr},00585 = q \times 0^{gr},234$ de ClNa.

Il est à signaler que les vins rouges naturels, qui précipitent abondamment par l'ammoniaque, ne se troublent même plus sous l'influence de ce réactif, après le traitement par l'acide azotique indiqué plus haut; ils présentent seulement, après alcalinisation, une teinte acajou qui ne gêne en rien la constatation de la réaction finale. Seuls, les vins fortement phosphatés pourraient, dans les mêmes conditions, donner un précipité plus ou moins abondant; pour remédier à cet inconvénient, il faudrait opérer comme suit :

On recueillerait 150^{cc} de filtratum auquel on ajouterait 15^{cc} d'ammoniaque, on filtrerait encore et on prendrait 110^{cc} du nouveau liquide filtré correspondant à 100^{cc} du premier et auquel on n'aurait plus qu'à ajouter de l'iodure et du cyanure de potassium, puis de l'azotate d'argent $\frac{N}{10}$ jusqu'à louche, pour achever le dosage.

L'opération pour les vinaigres doit être conduite comme il vient d'être indiqué pour les vins rouges, mais en prolongeant pendant cinq minutes environ la durée de l'ébullition.

Avec les vins blancs, les bières, les cidres, etc., il faut

continuer l'ébullition jusqu'à évaporation à moitié; on ajoute alors de l'acide azotique, puis très rapidement après l'azotate d'argent; on laisse refroidir lentement, puis on continue comme plus haut.

J'ai fait avec cette méthode une série de déterminations dont je citerai quelques exemples. A un vin rouge, très chargé en couleur et dans lequel j'avais trouvé $0^{gr},187$ de ClNa par litre, j'ai ajouté une proportion de sel marin correspondant exactement à 2^{gr} par litre et j'ai retrouvé $2^{gr},164$ de ClNa, au lieu de $2^{gr},187$; en ajoutant 1^{gr} de sel par litre au même vin, j'ai retrouvé exactement la dose calculée, soit $1^{gr},187$.

Dans une bière contenant $0^{gr},327$ de ClNa j'ai ajouté 2^{gr} du même sel; l'analyse a donné $2^{gr},327$.

Enfin dans un vinaigre de vin rouge, renfermant $0^{gr},234$ de ClNa par litre et que j'avais additionné de 4^{gr} du même chlorure, j'ai retrouvé (en employant cette fois 40^{cc} d'azotate d'argent au lieu de 20^{cc}) $4^{gr},210$ de sel marin à la place du chiffre calculé $4^{gr},234$.

2° DOSAGE DES BROMURES.

Tout ce qui vient d'être dit pour les chlorures s'applique aux bromures et aux mélanges de ces deux espèces de sels. Il est des cas où notre méthode sera avantageusement employée pour ces substances et substituée à la méthode gravimétrique.

On peut, par elle, titrer aussi l'eau bromée que l'addition d'ammoniaque transforme intégralement en bromure d'ammonium sans traces d'hypobromite.

B. Méthodes de dosage dans lesquelles l'argent est précipité sous forme de combinaisons insolubles (*en solution alcaline*).

1° DOSAGE DES IODURES.

Titrage de l'iodure de potassium. — Les iodures alca-

lins étant les seuls sels, parmi ceux qui les accompagnent ou les souillent habituellement, susceptibles d'être intégralement précipités en solution ammoniacale par les sels d'argent, on conçoit aisément la possibilité de les doser par reste à l'aide du cyanure de potassium.

J'ai étudié particulièrement sous ce rapport le titrage de l'iodure potassique, le plus important des iodures.

J'ai eu à surmonter, dès le début de cette étude, une difficulte assez sérieuse, résultant de la ténuité extrême du précipité d'iodure d'argent formé en présence de l'ammoniaque, ténuité telle que les liquides tenant ce précipité en suspension passaient absolument troubles malgré les filtrations les plus réitérées sur des papiers à feutrage très serré.

Après divers essais, j'ai trouvé que les sels d'ammonium avaient la propriété de rendre cohérent l'iodure d'argent et lui permettaient d'être aisément retenu par les filtres. J'ai dû toutefois me demander si les composés ammoniacaux ne possédaient pas une influence dissolvante plus ou moins marquée sur IAg. Pour résoudre cette question, j'ai fait les expériences suivantes :

20^{cc} d'une solution d'iodure de potassium pur à 1 pour 100 étaient additionnés de 5^{cc} d'une solution de chlorure d'ammonium à 25 pour 100, de 20^{cc} d'ammoniaque, de 20^{cc} d'azotate d'argent $\frac{N}{10}$ et le mélange a été porté à un volume total de 200^{cc}. Après filtration, on a recueilli 100^{cc} du liquide clair, auquel on a ajouté 10^{cc} de CyK $\frac{N}{10}$, de l'iodure de potassium, comme indicateur, et enfin de l'azotate d'argent déci-normal jusqu'à louche; on a ainsi employé 6^{cc} de cette dernière solution. Quatre essais ont été faits dans les mêmes conditions, mais en prenant des doses croissantes du sel ammoniacal, soit 10^{cc}, 15, 20^{cc}, 25 de la solution à 25 pour 100. Dans les quatre dosages, on a employé exactement 6^{cc} de la liqueur d'argent pour avoir la réaction finale, ce qui prouve que des proportions de

$ClAzH^4$ variant de $1^{gr},25$ à $6^{gr},25$ pour $0^{gr},25$ de IK, n'ont aucune influence sur la précipitation de l'iodure d'argent. Il en est de même du sulfate et de l'azotate d'ammoniaque.

Cela bien établi, j'ai adopté le manuel opératoire suivant pour le titrage de l'iodure de potassium du commerce :

Peser une quantité d'iodure de potassium correspondant au centième de son poids moléculaire, soit $1^{gr},66$, qu'on dissoudra dans suffisamment d'eau pour faire 100^{cc}.

Mettre 50^{cc} de cette solution dans un matras jaugé de 250^{cc}, ajouter 25^{cc} d'ammoniaque et 5^{cc} de ClH, destiné à fournir le sel ammoniacal nécessaire à la parfaite filtration ultérieure; verser ensuite 50^{cc} d'azotate d'argent $\frac{N}{10}$, compléter le volume à 250^{cc} et filtrer en repassant le liquide jusqu'à ce qu'il filtre absolument clair, résultat rapidement obtenu.

Recueillir 200^{cc} de filtratum, ajouter IK et 10^{cc} de CyK $\frac{N}{10}$ et enfin la quantité d'azotate d'argent $\frac{N}{10}$ nécessaire pour obtenir le trouble indicateur : soit q cette quantité.

$\left[50^{cc} \times \frac{200}{250} + (q - 10)\right]^{cc} = (30 + q)^{cc}$ représentent la dose d'azotate d'argent $\frac{N}{10}$, employée pour précipiter l'iodure pur contenu dans $\left(\frac{1,66}{2} \times \frac{200}{250}\right)\text{gr} = \frac{166}{250}\text{gr}$ du sel examiné. Or chaque centimètre cube de liqueur argentique correspond à $0^{gr},0166$ de IK pur; on peut donc dire que $\frac{166}{250}\text{gr}$ de l'iodure analysé renferment $(30 + q) \times 0^{gr},0166$ de IK pur, 100^{gr} en renfermeront

$$\frac{(30 + q) \times 0,0166}{\frac{166}{250}} \times 100 = (30 + q) \times 2,50 = (75 + 2,50\, q)^{gr}.$$

On voit, d'après cette formule, qu'on aura le titre de l'io-

dure examiné en ajoutant à la quantité constante, 75, le produit de q par 2,50; comme q peut être déterminé à $\frac{1}{10}$ de centimètre cube près, on aura une approximation de $\frac{1}{4}$ pour 100 sur le titre, ce qui dépasse de beaucoup en sensibilité ce que donne le procédé de titrage de l'iodure de potassium par une solution de chlorure mercurique.

Autres iodures. — Le dosage des autres iodures alcalins et des iodures solubles dans l'eau (iodures de Ca, Sr, Ba, etc.) se ferait d'une manière analogue à celle de IK et sur laquelle il n'est nullement besoin d'insister.

Pour les iodures insolubles dans l'eau, mais susceptibles de faire double décomposition à chaud avec les carbonates alcalins, il suffira d'en faire bouillir un poids donné avec un léger excès de solution de CO^3Na^2, de compléter à un volume donné et de doser comme plus haut l'iodure alcalin formé; l'excès de CO^3Na^2 ne nuit d'ailleurs nullement au dosage.

Pour l'iodure de plomb, on le dissoudra à l'ébullition dans de l'eau fortement alcalinisée par de la soude, on ajoutera un excès d'ammoniaque et, après refroidissement, on précipitera la liqueur claire par l'azotate d'argent. On complétera le volume à 100^{cc}, 200^{cc} ou 250^{cc}, selon le cas, après avoir ajouté un peu de $ClAzH^4$, s'il y a lieu, puis on filtrera et on dosera l'excès de sel d'argent à la façon ordinaire.

Les iodures de mercure nécessitent un traitement un peu spécial; on les décompose par un léger excès de sulfure de sodium en présence de soude, et on enlève l'excès de sulfure par le sulfate de zinc. Après dilution suffisante et déterminée, puis filtration, on ajoute de l'ammoniaque et l'on est ramené au cas des iodures alcalins.

2° DOSAGE DES IODATES.

Les iodates alcalins, auxquels on peut ramener les autres iodates, sont transformés en iodures par le bisulfite

de soude ajouté jusqu'à ce que l'iode, d'abord mis en liberté, soit de nouveau entré en combinaison. On alcalinise fortement par l'ammoniaque et l'on n'a plus qu'à effectuer le dosage des iodures alcalins formés.

3° DOSAGE DE L'IODE DANS CERTAINS COMPOSÉS ORGANIQUES IODÉS.

Il est un grand nombre de composés organiques iodés dont l'iode peut être assez facilement transformé en iodures alcalins, pour qu'on puisse appliquer à leur dosage notre méthode cyanimétrique. Parmi ces composés, nous donnerons surtout comme exemples quelques substances, telles que l'iodoforme, l'iodol, l'aristol, etc., qui sont devenues d'un grand usage comme antiseptiques iodés, et dont le titrage, opéré par les procédés ordinaires, est long ou malaisé.

Iodoforme. — Dans une étude fort bien faite, sur le choix d'un procédé de titrage de la gaze iodoformée (¹), M. François, passant en revue les principaux procédés employés pour l'analyse quantitative de l'iodoforme, a fait voir que celui de Huss (²), à la poudre de zinc, était long et exposait à des pertes; d'autre part, que la décomposition du même produit par la potasse alcoolique, à chaud, entraînait une perte de 13 à 20 pour 100 d'iode, sous forme de produits organiques volatils; aussi il s'est arrêté au procédé de Greshoff (³), qui consiste à faire agir à chaud l'azotate d'argent à 20 pour 100 sur l'iodoforme : il faut élever lentement la température, puis porter finalement le mélange au bain-marie bouillant, pendant une heure, laisser déposer douze heures, filtrer, laver et sécher, puis finalement faire un second lavage à l'éther

---

(¹) *Journal de Pharmacie et de Chimie*, 5ᵉ série, t. XXVII, p. 409 (15 avril 1893).

(²) *Moniteur scientifique*, 597ᵉ livraison, p. 936.

(³) *Journal de Pharmacie et de Chimie*, 5ᵉ série, t. XXVII, p. 317.

pour enlever le fixateur (dans le cas de la gaze) et en déterminer le poids. Toutes opérations très longues et réclamant en outre une main exercée.

La possibilité d'opérer le dosage des iodures en présence des chlorures par la cyanimétrie, comme nous l'avons vu plus haut, m'a permis de tenter l'attaque de l'iodoforme par l'eau régale, et les résultats ont été des plus rapides et des plus complets.

C'est ainsi que $0^{gr},500$ d'iodoforme ont été mis dans un tube à essais avec 1^{cc} d'acide azotique et 2^{cc} d'acide chlorhydrique. Après deux ou trois minutes d'ébullition, tout était dissous et l'iode de la substance organique était entièrement transformé en un mélange d'acides iodique et iodhydrique. On a ajouté alors 10^{cc} d'eau et $2^{cc},5$ d'une solution de bisulfite de soude à 40° Baumé; il s'est d'abord précipité de l'iode qui s'est redissous, on a sursaturé le mélange par 10^{cc} d'ammoniaque et le volume a été complété à 100^{cc} dans un matras jaugé.

On a mis 50^{cc} de ce liquide dans un matras de 100^{cc}, avec 15^{cc} d'ammoniaque et 25^{cc} d'azotate d'argent $\frac{N}{10}$, on a complété le volume jusqu'au trait de jauge, agité et filtré; 50^{cc} du filtratum clair ont été additionnés de 50^{cc} d'eau, de 10^{cc} de CyK $\frac{N}{10}$, de quelques gouttes de IK et d'azotate d'argent $\frac{N}{10}$ jusqu'à louche persistant; on a employé 7^{cc} de cette dernière solution.

Il restait donc une proportion de liqueur argentique non précipitée égale à $(10 - 7) = 3^{cc}$, et cela dans la moitié du liquide total, soit en tout 6^{cc} non précipités.

Donc $(25 - 6) = 19^{cc}$ ont été précipités par l'iode de $0^{gr},250$ d'iodoforme, ce qui correspond à

$$19 \times 0^{gr},0127 = 0^{gr},2413$$

d'iode; or, $0^{gr},250$ d'iodoforme en renferment théorique-

ment $0^{gr},2418$, ce qui montre qu'il n'y a eu aucune perte en ce métalloïde dans le traitement par l'eau régale. Quant à la durée totale du dosage, elle n'excède pas dix minutes.

Pour le titrage de la gaze iodoformée, on suivra les indications données dans son article par M. François, en ce qui concerne la prise d'échantillon, l'épuisement de la gaze et l'évaporation du dissolvant. La présence du corps gras ou résineux, employé comme fixateur, ne nuit en rien au dosage après l'action de l'eau régale.

Iodol. — L'iodol ou tétraiodopyrrol est, comme l'iodoforme, rapidement attaqué par un mélange d'acides azotique et chlorhydrique, mais avec ce corps il est utile de doubler les doses d'acides ; on emploiera donc, pour $0^{gr},50$ d'iodol, 2^{cc} d'acide azotique et 4^{cc} d'acide chlorhydrique, et l'opération sera conduite comme précédemment. Sur 88,97 pour 100 d'iode que renferme l'iodol, j'en ai ainsi retrouvé 88,85 pour 100.

Antiseptol ou iodosulfate de cinchonine. — Ce corps est rapidement dissous par l'eau régale, lorsqu'on le traite comme l'iodol ; les valeurs numériques obtenues sont très satisfaisantes.

Les dérivés iodés de la quinine et des alcaloïdes analogues sont susceptibles du même traitement avec d'aussi bons résultats et avec la même rapidité dans l'évaluation de l'iode qu'ils renferment.

Diiodoforme. — MM. Maquenne et Taine ont tout récemment introduit dans la thérapeutique un nouvel antiseptique, le diiodoforme, comme succédané de l'iodoforme dont il n'a pas l'odeur désagréable. Ce diiodoforme n'est autre chose que de l'éthylène periodé C^2I^4.

Ainsi que l'ont signalé les auteurs cités, il est très résistant aux réactifs chimiques ; l'eau régale elle-même ne l'attaque que très lentement. Pour doser l'iode qu'il contient, M. Maquenne a conseillé l'emploi de la potasse

alcoolique. En essayant ce procédé, j'ai observé qu'il se dégageait, pendant la dissolution dans ce réactif, une odeur fortement alliacée produite par un dérivé acétylénique iodé, et, si l'on opère en vase ouvert, on peut avoir des pertes notables. Pour éviter cet inconvénient, il m'a paru nécessaire d'effectuer l'attaque en tube scellé.

J'ai eu de très bons résultats et d'une manière infiniment plus commode en opérant comme suit : Dans un tube long et large (30^{cm} de long et $2^{cm},5$ de diamètre), bien sec, on introduit $0^{gr},125$ du produit et, sans mouiller les parois, on y fait tomber 1^{cc} d'acide sulfurique pur, puis on porte le liquide à une température voisine de l'ébullition, qu'on peut même atteindre, jusqu'à ce que l'acide, d'abord coloré en violet, n'émette plus de vapeurs d'iode et soit à peu près décoloré sans tenir aucune parcelle jaunâtre en suspension.

Tout l'iode est alors condensé sur les parois du tube. On laisse refroidir, on ajoute 15^{cc} à 20^{cc} d'eau, 1^{cc} de bisulfite de soude à 40°, et on met le tout dans un ballon jaugé avec les eaux de lavage; on sursature par 15^{cc} d'ammoniaque et l'on est ramené au cas du titrage d'une solution d'iodure alcalin, l'iode ayant été transformé en IH par l'acide sulfureux du bisulfite, puis en $IAzH^4$, après l'addition d'ammoniaque.

Les chiffres que l'on obtient par ce procédé cadrent avec ceux que fournit la théorie et indiquent qu'il n'y a aucune perte en iode.

Ce mode de décomposition par l'acide sulfurique est aussi très applicable à l'iodoforme.

Aristols. — L'aristol que j'ai examiné est celui du thymol.

Pour doser l'iode qu'il renferme, j'ai dû procéder ainsi : $0^{gr},125$ d'aristol ont été mis dans une capsule avec $2^{cc},5$ de potasse alcoolique à 10 pour 100, et $0^{gr},50$ d'azotate de potasse en poudre. On dessèche complètement le mé-

lange, on l'incinère et le résidu blanc, mélange d'iodure et d'azotite, est dissous dans 20^{cc} d'eau; on ajoute 1^{cc} de bisulfite et 2^{cc} de ClH, on sursature par 15^{cc} d'ammoniaque et on achève l'opération comme pour les iodures alcalins.

4° DOSAGE RAPIDE DES COMPOSÉS XANTHO-URIQUES DE L'URINE.

La méthode d'Haycraft, pour le dosage de l'acide urique, consiste, comme on sait, à traiter un volume donné d'urine par l'azotate d'argent ammoniacal, en présence de bicarbonate de soude ou d'un sel magnésien, à filtrer et laver le précipité, à le dissoudre dans l'acide azotique dilué, enfin à doser l'argent dans la solution obtenue, par le procédé de Volhard, à l'aide de l'isosulfocyanate de potassium et d'un persel de fer, tel que l'alun ferrique, comme indicateur.

De la proportion d'argent trouvée, Haycraft déduit la quantité d'acide urique, car il admet que le précipité contient tout cet argent sous forme d'urate argentique, renfermant une molécule d'acide urique pour un atome de métal.

Dans une étude (1) très soignée sur les procédés de dosage de l'acide urique, M. Deroide a fait voir que, si les idées d'Haycraft n'étaient pas absolument justifiées en ce qui concerne la composition du précipité argentique obtenu dans l'urine, liquide complexe renfermant d'autres substances que l'acide urique, actives sur l'azotate d'argent ammoniacal, la méthode de cet auteur pouvait cependant fournir des renseignements précieux sur l'élimination, encore si peu connue, des composés xantho-uriques de l'urine et, par suite, ne devait pas être délaissée.

---

(1) *Revue biologique du Nord de la France* et *Thèse de la Faculté de Médecine de Lille,* 1891.

Elle tend d'ailleurs à se généraliser de plus en plus et à entrer dans la pratique; mais, sous sa forme actuelle et malgré les modifications que lui ont fait subir Hermann d'une part et surtout M. Deroide, elle n'en reste pas moins encore longue et délicate, et ne constitue pas un véritable procédé clinique.

Le précipité formé dans l'urine par l'azotate d'argent ammoniacal, en présence d'un sel magnésien, est, en effet, d'une filtration interminable lorsqu'on opère avec un filtre d'analyse; en s'aidant d'un entonnoir à succion et de la trompe, on accélère cette filtration, mais le lavage est encore très laborieux. Avec un grand filtre ordinaire, à plis, la filtration de la presque totalité du liquide est très rapide, seules les dernières portions sont longues à traverser le papier; si donc on peut employer un moyen de déterminer la quantité d'argent non précipitée dans une portion aliquote du liquide filtré, l'opération est par cela même bien simplifiée et abrégée.

On voit aisément que cette détermination ne peut se faire par les procédés actuels, qui consistent à effectuer le dosage de l'argent en milieu neutre (méthode de Mohr) ou acide (méthode de Volhard), car, dans ces conditions, les chlorures de l'urine, passés dans le filtratum, précipiteraient l'argent en empêchant tout dosage.

Aussi Czapek [1], reprenant une idée autrefois émise par Saltowski, a-t-il tenté d'opérer en milieu ammoniacal, en se servant d'une solution titrée de sulfhydrate alcalin. L'essai n'a eu aucun succès; de l'aveu de tous ceux qui l'ont étudiée, la modification proposée par Czapek est extrêmement délicate, la fin de la réaction est difficile à apprécier et le réactif de précipitation très altérable; elle ne pouvait donc, à aucun point de vue, entrer dans l'analyse courante.

---

[1] CZAPEK, *Zeitschrift f. physiol. Chemie,* t. XIV, p. 31.

La méthode cyanimétrique est, au contraire, très applicable ici, comme le prouve le Tableau numérique qu'on trouvera plus loin.

Pour être mise en pratique, elle nécessite, outre les solutions de cyanure de potassium, d'azotate d'argent $\frac{N}{10}$, et d'iodure de potassium à 20 pour 100, une liqueur A ainsi faite : On met, dans un matras de 1^{lit}, 150^{gr} de chlorure d'ammonium, 100^{gr} de chlorure de magnésium, et l'on remplit aux trois quarts avec de l'ammoniaque. On bouche et l'on porte le tout dans un bain d'eau à 25°-30° ; après quelques minutes d'agitation et alors que les sels sont à peu près dissous, on achève de remplir jusqu'au trait de jauge avec de l'ammoniaque, on agite encore et l'on filtre.

Après refroidissement à 15°, on mélange un volume déterminé de ce liquide (soit 250^{cc}) avec un égal volume de solution décinormale d'azotate d'argent (à 17^{gr} par litre). Cette solution argentique ammoniaco-magnésienne est donc demi-décinormale; elle est beaucoup plus stable que les solutions neutres de sels d'argent et se conserve fort bien, même en flacons de verre blanc. C'est elle que je désigne par la lettre A.

Manuel opératoire. — On prend 100^{cc} d'urine et l'on y ajoute 25^{cc} de liqueur A, on agite et l'on jette le mélange sur un filtre à plis de 20^{cc} à 25^{cc} de diamètre; la filtration est très rapide et dure à peine quelques minutes. On prélève 100^{cc} du filtratum correspondant à 80^{cc} d'urine, on y ajoute 10^{cc} de CyK $\left(\frac{N}{10}\right)$, 10 gouttes de IK et de l'azotate d'argent $\frac{N}{10}$ jusqu'à louche persistant; soit Q la quantité de liqueur d'argent versée pour obtenir ce louche; on calculera comme suit :

100^{cc} d'urine ayant été étendus à 125^{cc} par addition de 25^{cc} de solution A, 100^{cc} du filtratum représentent

$\frac{100 \times 100}{125} = 80^{cc}$ d'urine; de plus, tout se passe comme si ces 80^{cc} avaient été amenés à un volume de 100^{cc} par addition de 20^{cc} d'azotate d'argent $\frac{N}{20}$, ou de 10^{cc} d'eau et 10^{cc} d'azotate d'argent $\frac{N}{10}$.

Sur ces 10 derniers centimètres cubes, une partie x a été précipitée par les composés xantho-uriques; l'autre partie $(10 - x)$ est restée en dissolution; or cette seconde portion est telle, que, ajoutée à la quantité Q d'azotate d'argent $\frac{N}{10}$ employée pour obtenir le louche, elle sature 10^{cc} de solution cyanurée, équivalente à 10^{cc} d'azotate d'argent $\frac{N}{10}$.

On a donc

$$(10 - x) + Q = 10,$$

d'où

$$x = Q;$$

telle est la proportion d'argent précipitée par 80^{cc} d'urine. 1^{lit} d'urine en précipiterait

$$\frac{Q \times 1000}{80} = Q \times \frac{100}{8}$$

et comme 1^{cc} d'azotate d'argent correspond à $0^{gr},0168$ d'acide urique, la quantité de composés xantho-uriques renfermés dans 1^{lit} d'urine et exprimés en acide urique, sera

$$Q \times \frac{100}{8} \times 0^{gr},0168 = Q \times \frac{1,68}{8} = Q \times 0^{gr},21.$$

En d'autres termes, en opérant comme il vient d'être indiqué, il suffira, pour avoir par litre d'urine la dose des composés xantho-uriques exprimés en acide urique, de multiplier par $0^{gr},21$ le nombre de centimètres cubes d'azotate d'argent employés pour avoir un louche persistant dans 100^{cc} du filtratum.

Le Tableau qui suit fait voir l'identité des chiffres

obtenus par le procédé Haycraft-Herrmann et par la nouvelle méthode :

Numéros.	Haycraft-Herrmann.	Méthode cyanimétrique.
	gr	gr
1	0,672	0,672
2	0,387	0,399
3	0,560	0,567
4	0,210	0,210
5	0,875	0,882
6	0,681	0,693
7	0,145	0,145
8	0,290	0,294
9	0,415	0,420
10	0,733	0,756

Les résultats sont aussi nets avec les urines pathologiques qu'avec les urines normales; l'albumine, notamment, n'apporte aucune gêne au dosage. Seules, les urines renfermant des iodures alcalins nécessitent un traitement préalable très simple.

Pour cela, me basant sur ce fait que dans la précipitation de l'iodure de potassium par l'azotate d'argent, il se dégage de 6 à 10 calories de plus que dans la précipitation des chlorures alcalins par le même réactif, j'ai pensé que, dans un mélange de chlorures et d'iodures, ces derniers seraient d'abord précipités et, par suite, qu'il serait possible d'éliminer aisément ces sels sans introduire un excès d'azotate d'argent dans l'urine ; c'est ce que l'expérience confirme.

On prendra donc 100^{cc} de l'urine iodurée, on ajoutera 1^{cc} d'acide azotique et 20^{cc} d'azotate d'argent $\frac{N}{10}$ (cette dose peut précipiter $0^{gr},332$ de IK, ce qui correspond à $0^{gr},32$ par litre, proportion qui n'est jamais atteinte), on ajoute 5^{cc} d'une solution saturée à froid de sel marin, afin de précipiter l'excès d'argent si l'urine ne renfermait pas assez de chlorures pour cela, on complète le volume à 200^{cc} avec de l'eau, puis on filtre.

Une portion du liquide filtré, additionnée de son vo-

lume d'ammoniaque, ne doit pas précipiter par l'azotate d'argent.

On prend 100^{cc} du liquide filtré (correspondant à 50^{cc} d'urine) et l'on opère comme il a été dit précédemment pour une urine quelconque, exempte d'iodures, mais en ayant soin d'employer le coefficient $0^{gr},42$ au lieu de $0^{gr},21$ dans le calcul final.

5° DOSAGE DE LA THÉOBROMINE.

W.-E. Kunze, dans un récent travail sur la détermination quantitative et la séparation des alcaloïdes du cacao [1], a utilisé, pour doser la théobromine, la formation facile du dérivé argentique obtenu avec ce corps par Schmidt [2]. On sait, en effet, que, tandis que la caféine est un dérivé triméthylé de la xanthine ne renfermant plus d'hydrogène substituable par un métal, la théobromine, composé diméthylé, peut donner le dérivé

```
     ╱Az(CH³)—CH
    ╱          ‖
CO<            C—(CH³)Az╲
    ╲          |         >CO.
     ╲Az(Ag) —C————————Az╱
```

On le forme facilement en traitant une solution ammoniacale bouillante de théobromine par un excès de solution argentique, maintenant l'ébullition jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de vapeurs ammoniacales et réduisant le mélange à un petit volume. Le précipité formé est en cristaux microscopiques des plus nets, il est à peu près insoluble dans l'eau, mais soluble dans un excès d'ammoniaque. Le liquide qui le tient en suspension étant dilué à un certain volume et filtré, on pourra, dans le filtratum alcalinisé par l'ammoniaque, déterminer cyanimétriquement l'argent résiduel et en déduire l'argent précipité et, par suite, la théobromine, en tenant compte que

---

(1) KUNZE, *Zeitschrift für analyt. Chemie*, 1er cahier, p. 1 et suivantes; 1894.

(2) *Liebig's Annalen*, t. CCXVII, p. 282.

1^cc d'azotate d'argent $\frac{N}{10}$ équivaut à 0^gr,018 de théobromine.

C. Méthodes de dosage dans lesquelles l'argent est précipité à l'état métallique.

1° EN SOLUTION ACIDE.

Dosage de l'arsenic. — On sait depuis longtemps que l'hydrogène arsénié a la propriété de réduire les sels d'argent selon l'équation

$$AsH^3 + 6AzO^3Ag + 3H^2O = 6Ag + AsO^3H^3 + 6AzO^3H,$$

d'après laquelle une seule molécule d'hydrogène arsénié précipite tout le métal contenu dans 6 molécules d'azotate d'argent. On en déduit qu'une molécule de ce sel correspond à $\frac{1}{6}$ d'atome d'arsenic, c'est-à-dire que 1^cc de solution $\frac{N}{10}$ d'azotate d'argent est précipité entièrement par 0^gr,00125 d'arsenic à l'état d'hydrogène arsénié.

De plus, Reichardt, d'Iéna, a fait voir que, pour obtenir une réduction régulière et complète, il faut employer le sel d'argent en solution très acide et non en liqueur neutre ou ammoniacale, comme le faisait Lassaigne. Je me suis donc servi d'une solution d'azotate d'argent $\frac{N}{10}$, renfermant par litre 50^cc d'acide azotique pur.

Le dosage se pratiquera en introduisant dans un appareil de Marsh la substance arsénicale préalablement débarrassée des substances organiques par l'un des procédés connus, notamment par celui qu'a si complètement étudié M. A. Gautier, et en se conformant absolument aux indications très précises de ce savant pour la conduite de l'appareil. Le gaz produit, tamisé tout d'abord par son passage sur un tampon d'ouate peu serré, barbotera dans un tube à trois boules où l'on aura mis 25^cc de la solution

argentique acide et qu'on fera suivre d'un témoin contenant 5^{cc} du même réactif.

L'appareil ayant fonctionné à blanc pendant vingt minutes ou une demi-heure, sans qu'il se soit formé aucune coloration dans la liqueur d'argent, on introduit peu à peu le produit arsénical et, lorsque tout l'arsenic a été transformé en AsH^3, on verse le contenu du tube à boules et du témoin, ainsi que leurs eaux de lavage, dans un ballon jaugé de 150^{cc}; on complète le volume avec de l'eau et dans 100^{cc} du filtratum, par exemple, additionnés de 15^{cc} d'ammoniaque, on détermine l'argent résiduel par le cyanure de potassium et l'azotate d'argent $\frac{N}{10}$ avec l'iodure potassique comme indicateur.

Les chiffres trouvés se confondent pour ainsi dire avec ceux que donne la théorie : c'est ainsi que sur $0^{gr},200$ d'anhydride arsénieux pur, ainsi examinés, j'en ai retrouvé $0^{gr},199$ et qu'avec $0^{gr},3550$ d'arséniate disodique cristallisé, l'analyse a donné $0^{gr},3535$ de ce sel.

La réduction des sels d'argent par l'hydrogène antimonié qui se produit, dit-on, selon l'équation

$$SbH^3 + 3AzO^3Ag = SbAg^3 + 3AzO^3H$$

ne se fait pas aussi régulièrement que l'indique cette égalité; le dosage de l'argent résiduel a, en effet, fourni des chiffres toujours supérieurs à la théorie, quelle qu'ait été la substance antimoniale mise en œuvre.

2° PRÉCIPITATION DE L'ARGENT EN SOLUTION ALCALINE.

Les substances qui réduisent les sels d'argent, à froid ou à chaud, en solution ammoniacale sont assez nombreuses : je citerai l'hydroxylamine, les hydrazines, les aldéhydes, notamment le formol, les sucres, etc. J'ai constaté que, pour toutes, leur action réductrice était exaltée, et même exaltée lorsque la présence de la soude ou de la potasse caustique se joignait à celle de l'ammoniaque.

Parmi ces divers composés, j'ai surtout étudié l'hydroxylamine et la phénylhydrazine.

Dosage de l'hydroxylamine. — L'hydroxylamine réagit à froid et plus vite à chaud sur l'azotate d'argent ammoniacal sodique, d'après l'équation

$$2(AzH^3O) + 4AzO^3Ag = Az^2O + H^2O + 4AzO^3H + 4Ag;$$

de sorte que 1 molécule d'hydroxylamine réduit 2 molécules de ce sel et que 1^{cc} d'azotate d'argent $\frac{N}{10}$ correspond à $0^{gr},00165$ d'hydroxylamine ou à $0^{gr},003475$ de son chlorhydrate.

Dans la pratique, on mettra, dans un ballon de 125^{cc}, $0^{gr},8$ à $0^{gr},10$ du sel d'hydroxylamine à essayer, 25^{cc} d'azotate d'argent $\frac{N}{10}$, 10^{cc} d'ammoniaque, 2^{cc} de lessive des savonniers et l'on portera à l'ébullition. On laissera refroidir, on filtrera et, dans 100^{cc} du filtratum, on déterminera cyanimétriquement l'excès d'argent dissous, d'où l'on déduira l'argent précipité et par suite la proportion d'hydroxylamine.

Un échantillon très pur de chlorhydrate de cette substance a fourni ainsi 99,65 d'hydroxylamine pour 100 de la théorie.

Dosage de la phénylhydrazine. — L'expérience démontre que 4 molécules de phénylhydrazine réduisent 10 molécules d'azotate d'argent ammoniacal sodique avec formation de benzène et d'azobenzol :

$$4\begin{pmatrix} AzH^2 \\ | \\ AzH-C^6H^5 \end{pmatrix} + 10AzO^3Ag$$
$$= 10Ag + 10AzO^3H + \begin{pmatrix} Az-C^6H^5 \\ \| \\ Az-C^6H^5 \end{pmatrix} + 2(C^6H^6) + 6Az;$$

1^{cc} d'azotate d'argent $\frac{N}{10}$ est donc réduit par $0^{gr},00432$ de phénylhydrazine. On opère avec $0^{gr},10$ à $0^{gr},12$ de ce corps ou une dose correspondante de ses sels, 10^{cc} d'am



moniaque, 2^{cc} de lessive des savonniers et 25^{cc} d'azotate d'argent $\frac{N}{10}$. La réduction est complète à froid au bout de cinq ou six minutes. On achève le titrage comme pour l'hydroxylamine.

CONCLUSIONS.

1° J'ai indiqué, dans ce Mémoire, une méthode susceptible d'une très grande précision pour le dosage de CyH. J'ai fait voir dans quelles conditions elle était applicable à l'eau distillée de laurier-cerise, et j'ai expliqué certains faits mal déterminés, résultant de l'action de l'ammoniaque sur ce médicament; enfin, je l'ai utilisée pour le dosage rigoureux du cyanure de mercure.

2° J'ai appliqué cette méthode au dosage volumétrique de l'argent sous une forme quelconque.

3° La possibilité d'effectuer aussi le dosage de l'argent dans un liquide ammoniacal et coloré m'a permis d'en déduire d'assez nombreuses applications :

a. Dosage des chlorures dans les liquides de l'organisme (bile, urine, sang, liquides kystiques, lait) et dans les boissons fermentées (vins, bières, vinaigres, etc.).

b. Dosage des bromures.

c. Dosages des iodures et des iodates.

d. Dosage des principes organiques iodés.

e. Dosage des composés xantho-uriques et de la théobromine.

f. Dosage de l'arsenic.

g. Dosage de l'hydroxylamine et de la phénylhydrazine.

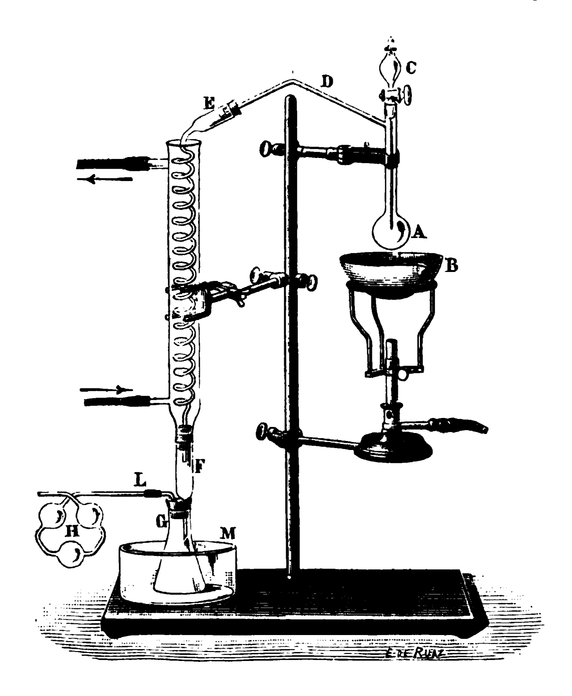
SUR LE DOSAGE DU BORE;

PAR M. HENRI MOISSAN.

Au début de notre étude sur le bore et ses composés, nous avons été amené à reprendre les différentes méthodes

de dosage du bore. Celle qui nous a fourni les meilleurs résultats et qui nous a présenté le plus de généralité est la méthode de Gooch, fondée sur l'action de l'alcool méthylique sur l'acide borique. Nous avons modifié ce procédé de façon à le rendre plus rapide et à éviter les causes d'erreur dues aux pertes par volatilisation de petites quantités d'acide borique. L'appareil dont nous nous servons est représenté par la figure suivante.

Description de l'appareil. — Le ballon A est fermé par un bouchon de verre rodé, faisant corps avec un entonnoir à robinet C, dont le tube effilé vient descendre jusqu'au



milieu du ballon. Ce tube s'engage au moyen d'un bouchon en caoutchou c dans l'entonnoir E d'un serpentin de verre entouré d'un courant d'eau froide. A la partie inférieure, un bouchon en caoutchouc percé de deux trous emporte un petit tube entonnoir F fixé au tube du réfri-

gérant et un tube recourbé à angle droit L. Ce bouchon s'adapte sur une fiole en verre de Bohême G, de 125^{cc} environ, placée au milieu d'un cristallisoir M rempli d'eau très froide. Le tube L se trouve relié à un tube à boule H contenant une solution aqueuse d'ammoniaque au cinquième.

Enfin, au-dessous du ballon A, se trouve une capsule contenant une solution saturée de chlorure de calcium. Cette capsule fait corps avec un brûleur de Bunsen, de façon à former un bain-marie mobile permettant de chauffer momentanément le ballon A.

Théorie du dosage. — Le bore doit être au préalable amené sous forme d'acide borique. On y réussit le plus souvent en traitant le corps à analyser par l'acide azotique en tube scellé. Le mélange d'acide borique et d'acide azotique est introduit dans le ballon. On entraîne l'acide borique par l'alc ol méthylique pur et l'on condense le mélange liquide dans le verre de Bohême. Les vapeurs sont arrêtées par l'ammoniaque, que l'on réunit au liquide du verre de Bohême après la distillation. Ce liquide est versé sur un poids connu de chaux pure hydratée, pesée au préalable à l'état anhydre et contenue dans un creuset de platine. Après un quart d'heure de contact, on évapore au bain-marie, à une température voisine de 70°; on calcine et l'on pèse de nouveau. Il s'est fait du borate de chaux. L'augmentation de poids donne l'anhydride borique. Un simple calcul indique la quantité de bore.

Pratique de l'expérience. — Après avoir introduit dans le ballon l'acide borique ou le borate avec la plus petite quantité de liquide possible, on ajoute 1^{cc} d'acide azotique et l'on distille à sec. Le ballon est retiré du bain-marie et on laisse tomber par l'entonnoir 10^{cc} d'alcool méthylique, puis l'on distille à nouveau. Cette opération est répétée quatre fois en ayant bien soin de distiller à sec avant l'addition d'une nouvelle dose d'alcool. Finalement on introduit dans l'appareil 1^{cc} d'eau distillée et 1^{cc} d'acide

azotique. On distille comme précédemment, et l'on fait à nouveau trois épuisements successifs par l'alcool méthylique.

Lorsque l'on suppose que tout l'acide borique est entraîné, on soulève le bouchon du verre de Bohême et l'on recueille, sur une fine lanière de papier, une goutte de l'alcool qui distille. Approché d'une flamme, cet alcool ne doit plus brûler avec une coloration verte. Cet essai est très sensible et permet de reconnaître d'une manière certaine la fin de l'opération. S'il y a encore une légère coloration verte, on ajoute sur le résidu du ballon $0^{cc},5$ d'acide azotique et 5^{cc} d'alcool méthylique, on distille une dernière fois. L'alcool ne doit plus donner aucune coloration à la flamme.

Les vapeurs et les gouttelettes entraînées mécaniquement sont arrêtées par la solution ammoniacale du tube à boules. Ce dispositif est très important, les pertes étant notables si on le supprime. Il est également important que la paroi du ballon qui se trouve au-dessus du niveau du liquide alcoolique ait une température supérieure au point d'ébullition de l'alcool méthylique; on évite ainsi les soubresauts. Le col du ballon est assez long ainsi que le tube courbé en col de cygne, afin d'éviter les entraînements dus aux soubresauts dont nous venons de parler, qu'il est parfois difficile d'empêcher.

Lorsque l'opération est terminée, on réunit l'ammoniaque du tube à boules au liquide distillé et l'on verse le tout sur de la chaux éteinte, contenue dans un creuset de platine, en agitant vivement. Si le liquide est encore très acide, il est nécessaire d'entourer le creuset d'eau glacée pour éviter son échauffement.

On laisse en contact un quart d'heure; on s'assure de l'alcalinité du mélange, puis on évapore au bain-marie à une température inférieure au point d'ébullition de l'alcool méthylique. Cette partie de l'opération est assez longue et doit être surveillée avec soin. La masse est



ensuite desséchée à une température de plus en plus élevée; on calcine au chalumeau le creuset de platine, d'abord muni de son couvercle, et enfin ouvert. Le refroidissement se fait dans un dessiccateur à chaux vive et l'on pèse. Après une nouvelle calcination, le poids doit rester constant. L'augmentation de poids fournit le bore en anhydride borique.

La chaux employée dans cette opération doit être préparée dans le creuset même et d'une façon spéciale. On a calciné de l'azotate de chaux pur, de façon à ne pas produire sa décomposition complète et à former un azotate basique facile à manier et à conserver. C'est ce composé que l'on transforme, en temps utile, en chaux vive par une forte calcination. On s'assure que le creuset ne contient que de la chaux vive, grâce à la constance de son poids, après plusieurs calcinations. Il faut employer un grand excès de chaux; pour $0^{gr},5$ d'acide borique, notre capsule contenait de 8^{gr} à 10^{gr} de chaux.

Résultats. — Ce procédé d'analyse, qui est encore assez long et assez délicat, nous a donné des chiffres très concordants. C'est grâce à lui que nous avons pu doser le bore dans un grand nombre de composés et nous ne citerons, comme exemple, que les chiffres donnés par l'acide borique anhydre.

Anhydride borique, provenant d'un acide borique pur et maintenu en fusion pendant plusieurs heures :

1	2	3	4
99,73	99,67	99,62	99,60

Ce procédé a été employé pour doser le bore dans les produits de l'attaque de l'acide borique par les métaux alcalins et par le magnésium, dans les phosphures de bore, dans les sulfures de bore et dans quelques borates métalliques.

ÉTUDES QUANTITATIVES SUR L'ACTION CHIMIQUE DE LA LUMIÈRE POUR LA DÉCOMPOSITION MUTUELLE DE L'ACIDE OXALIQUE ET DU CHLORURE FERRIQUE;

PAR M. GEORGES LEMOINE.

Le but général de ces recherches est d'étudier quantitativement la marche d'une même réaction en l'effectuant d'une part sous la seule influence de la chaleur, d'autre part sous la seule influence de la lumière.

Dans un premier Mémoire, nous avons examiné la décomposition de l'acide oxalique par le chlorure ferrique sous l'influence de la chaleur (*Annales de Chimie et de Physique*, 1er novembre 1893). Nous allons maintenant reprendre, une à une, avec la lumière, ces différentes expériences, et nous chercherons à interpréter d'une manière rationnelle les résultats numériques obtenus.

INTRODUCTION.

Le mélange des dissolutions de chlorure ferrique et d'acide oxalique se décompose jusqu'à épuisement par la lumière, de même que par la chaleur, formant un *système homogène irréversible*. On a :

En équivalents.. $C^4O^8H^2 + 2Fe^2Cl^2 = 4FeCl + 2HCl + 2C^2O^4$
En atomes..... $C^2O^4H^2 + Fe^2Cl^6 = 2FeCl^2 + 2HCl + 2CO^2$

Cette réaction est d'une extrême sensibilité. Dans un tube très étroit (quelques millimètres de diamètre) que l'on expose au soleil, elle produit un violent dégagement de gaz : c'est une jolie expérience de cours.

Cette sensibilité ne se retrouve pas sous l'influence de la lumière électrique. Quelques essais m'ont fait voir que

la réaction est alors infiniment plus lente ([1]) : elle se prêterait beaucoup moins bien aux mesures quantitatives.

J'ai dû ainsi me contenter de la lumière solaire; comme sous le climat de Paris, les belles journées sont très rares, ces recherches ont été très laborieuses et très longues.

Il est important de remarquer que dans ces expériences, *c'est l'action seule de la lumière qui détermine la décomposition;* la chaleur n'y a aucune part. En effet, les mélanges actifs exposés au soleil n'ont point dépassé la température de 51° pendant la réaction. Or, à 51° dans l'obscurité, pour le même temps, le même volume de mélange actif ne dégage pas de quantités appréciables d'acide carbonique. D'ailleurs, la réaction se fait au soleil pendant les plus grands froids de l'hiver.

Le mélange d'acide oxalique et de chlorure ferrique forme un système *exothermique*, c'est-à-dire qu'il dégage de la chaleur en se décomposant ([2]). Mais la chaleur dégagée n'élève que très peu la température du mélange lorsqu'il est à l'état de dissolution parce que l'eau en absorbe immédiatement la plus grande partie. On est ainsi dans des conditions pratiques tout autres que pour les belles expériences de MM. Bunsen et Roscoë, avec des mélanges de chlore et d'hydrogène gazeux ([3]).

([1]) Voir à ce sujet les indications de M. Potier et de M. Pellat sur l'influence de la température d'une source fournissant de l'énergie par rayonnement, quoi qu'ils ne se soient occupés que de réactions endothermiques (Potier, *Journal de Physique*, 2e série, t. V, p. 56; — Pellat, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. CVII, p. 34; 1888).

([2]) Comme réaction de laboratoire directement effectuée par la lumière qui soit, au contraire, endothermique, on ne peut guère citer que celle du chlorure d'argent. Voir, à ce sujet, une Note de M. Berthelot dans les *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. CXII, p. 329. Voir aussi les recherches de M. Guntz sur la décomposition du chlorure d'argent à la lumière et la formation d'un sous-chlorure (*Comptes rendus*, t. CXII, p. 1212, et t. CXIII, p. 72).

([3]) *Annales de Poggendorff*, t. C; 1857. Ce n'est qu'au moyen de dispositions toutes particulières que MM. Bunsen et Roscoë ont empêché la réaction d'être explosive.

La division de ces recherches est la suivante :

Chapitre I. — Méthode et données générales;
Chapitre II. — Expériences préalables;
Chapitre III. — Absorptions;
Chapitre IV. — Réactions sous différentes épaisseurs et avec différentes formes de vases, dans les premiers moments de la réaction;
Chapitre V. — Marche progressive de la réaction;
Chapitre VI. — Influence de la dilution;
Chapitre VII. — Influence d'un excès de réactif;
Chapitre VIII. — Influence de corps étrangers;
Chapitre IX. — Indication sommaire sur l'influence des variations atmosphériques;
Chapitre X. — Mesure des intensités lumineuses;
Chapitre XI. — Résumé général.

CHAPITRE I.

MÉTHODE ET DONNÉES GÉNÉRALES POUR LES RECHERCHES EXPÉRIMENTALES.

Organisation générale des expériences. — L'intensité absolue de la lumière solaire étant variable, les expériences doivent toujours être comparatives. Nous adopterons comme point de repère la décomposition du mélange à volumes égaux des deux dissolutions normales employées sous une épaisseur donnée, par exemple 4^{mm} (acide oxalique normal = 1 équivalent, soit 63^{gr} d'acide oxalique cristallisé par litre; chlorure ferrique normal = 1 équivalent, soit 56^{gr} de fer par litre).

Les expériences devraient être faites, non seulement avec la lumière blanche, mais encore avec ses différentes radiations. En pratique, il est impossible de les isoler complètement et si on le pouvait, on n'aurait plus assez d'intensité pour des mesures quantitatives. Je me suis donc attaché surtout au jaune et au bleu qui représentent

à peu près les deux extrémités du spectre visible. Quelques déterminations ont été faites avec la lumière verte.

Dans la plupart des expériences, le mélange d'acide oxalique et de chlorure ferrique diversement dilué était contenu dans des cuves à faces parallèles construites par la maison Duboscq-Pellin, ayant pour épaisseurs intérieures 1^{mm}, 4^{mm}, 10^{mm}, 14^{mm}, 25^{mm}, 65^{mm}. Elles étaient, en général, placées normalement aux rayons du soleil. Plusieurs déterminations ont été faites avec des tubes circulaires de 6^{mm}, 14^{mm} et 24^{mm} de diamètre.

Mesure de la décomposition. — La fraction de décomposition, c'est-à-dire le rapport de la décomposition réelle à la décomposition possible, se mesure comme pour les expériences relatives à l'action de la chaleur (*Annales de Chimie et de Physique*, novembre 1893, Chap. I, § I).

On peut apprécier, soit par le volume de l'acide carbonique, soit par le poids de chlorure ferreux, la réaction

$$C^4O^8H^2 + 2Fe^2Cl^3 = 4FeCl + 2HCl + 2C^2O^4.$$

I. Pour mesurer l'acide carbonique dégagé, on le recueille, dans des cloches graduées, sur de la glycérine, où il est sensiblement insoluble. Les résultats ne sont exacts que lorsque la réaction marche avec vivacité; lorsqu'elle est lente, on peut toujours craindre l'influence perturbatrice des phénomènes de sursaturation gazeuse.

II. Le dosage du chlorure ferreux se fait à l'aide du permanganate de potasse. Cet essai chimique est le procédé de mesure que j'ai le plus fréquemment employé.

On introduit 10^{cc} ou 5^{cc} du liquide à essayer dans une petite fiole à fond plat contenant 2^{gr} de carbonate de chaux précipité (4^{gr} pour les mélanges très concentrés); on bouche incomplètement de manière à éviter l'accès de l'air, tout en laissant se dégager l'acide carbonique provenant de la réaction du carbonate de chaux. L'acide oxalique en excès se change en oxalate de chaux insoluble;

le chlorure ferrique, en oxyde. Au bout d'une heure, on filtre rapidement en lavant avec de l'eau bouillie, jusqu'à ce que le ferricyanure de potassium ne donne plus de coloration. Le liquide filtré est recueilli dans de l'acide sulfurique au $\frac{1}{10}$ (de 50^{cc} à 100^{cc}). On y verse progressivement une dissolution titrée de permanganate de potasse (dont 19^{cc} environ correspondent à $0^{gr},1$ de fer).

Cet essai est moins net que l'essai classique des minerais de fer. La teinte rose qui apparaît d'abord se décolore presque toujours au bout de quelques instants; il vaut mieux aller jusqu'à la teinte rouge; on fait alors une correction pour la coloration du liquide d'après un essai à blanc effectué sur le mélange actif non chauffé traité de même par du carbonate de chaux.

Avec les mélanges actifs très concentrés, il faut ajouter de l'eau bouillie pour se rapprocher des conditions ordinaires. Lorsqu'il y a très peu de chlorure ferreux, les erreurs venant de l'oxydation ont plus d'importance; on les atténue avec des prises d'essais plus considérables; on peut aussi faire la filtration dans une atmosphère d'acide carbonique.

Examen au spectroscope des dissolutions de chlorure ferrique pris seul ou mêlé à l'acide oxalique. — I. Avec les dissolutions de chlorure ferrique dans des cuves rectangulaires, le spectre est continu; la partie située du côté du violet disparaît progressivement à mesure qu'on augmente, soit l'épaisseur, soit la concentration.

Pour le chlorure ferrique $\frac{1}{2}$ normal, avec 1^{mm}, le bleu se voit encore, mais affaibli; avec 4^{mm}, il ne reste plus que très peu de bleu; avec 10^{mm}, le vert est déjà affaibli; avec 25^{mm}, une partie du vert disparaît; avec 65^{mm}, on ne voit plus guère que la moitié du vert.

Pour le chlorure ferrique $\frac{1}{20}$ normal, avec 1^{mm} et même 4^{mm}, on voit tout le spectre; avec 10^{mm}, le bleu commence à s'affaiblir; avec 25^{mm}, le bleu disparaît en grande partie et le vert commence à s'affaiblir.

Ainsi la diminution d'épaisseur et la dilution s'équivalent à peu près proportionnellement : 1^{mm} de chlorure $\frac{1}{2}$ nor-

mal équivaut optiquement à 10^{mm} de chlorure $\frac{1}{20}$ normal: on peut le vérifier directement.

II. Les mélanges de chlorure ferrique et d'acide oxalique ne présentent pas de différences appréciables avec les dissolutions de chlorure ferrique correspondantes, où l'eau remplacerait l'acide oxalique. Cela revient à dire que l'acide oxalique est complètement transparent.

III. On a comparé de même, par juxtaposition, les spectres du chlorure ferrique normal et de l'oxalate ferrique normal. Il n'y a pas de différences appréciables.

Examen au spectroscope des milieux absorbants servant à obtenir les lumières colorées. — I. La lumière jaune, obtenue au moyen d'une dissolution presque saturée de chromate neutre de potasse de 25^{mm} d'épaisseur (environ 450^{gr} par litre), laisse passer le rouge, l'orangé et le jaune très brillants, avec environ un tiers du vert. La transmission est ainsi à peu près la même qu'avec une épaisseur de 25^{mm} de chlorure ferrique $\frac{1}{2}$ normal.

II. La lumière bleue, obtenue au moyen d'une dissolution concentrée d'eau céleste de 25^{mm} d'épaisseur (de 13^{gr} à 18^{gr} de cuivre par litre), laisse passer l'indigo, le bleu et le vert (ce dernier un peu affaibli), très peu d'orangé.

Les verres bleus employés laissent passer l'indigo, le bleu (bande noire dans le vert), une assez grande partie du vert, presque rien du jaune et de l'orangé (grande bande noire) environ moitié du rouge.

III. Les verres verts employés laissent passer une portion extrêmement faible du bleu, tout le vert, tout le jaune, tout l'orangé, un peu de rouge.

Le liquide recommandé par M. Crova pour l'actinométrie (*Annales de Chimie et de Physique;* 1885, t. VI, p. 542) était dilué de manière à l'employer dans des cuves de 25^{mm}, ce qui correspond à $22^{gr},3$ de chlorure de fer anhydre et $27^{gr},2$ de chlorure de nickel cristallisé amenés à 625^{cc} (au lieu de 100^{cc}); la partie du spectre située dans

le bleu et au delà est alors entièrement supprimée; le reste passe à peu près complètement.

Résumé des recherches antérieures. — Les chimistes qui s'étaient occupés du même sujet avaient un but très différent de celui de ces recherches et ne s'occupaient pas de l'absorption que le réactif exerce sur lui-même.

I. C'est Döbereiner qui, en 1831, paraît avoir découvert la décomposition des dissolutions d'oxalate ferrique au soleil (*Schweigg. Journal*, t. LXII, p. 90). Draper la mesurait avec du chlorure d'or qui donnait un dépôt d'or métallique (*Philosophical Magazine*, t. LI, p. 161; 1857).

II. M. Eugène Marchand a fait une étude très consciencieuse de la décomposition mutuelle des dissolutions d'acide oxalique et de chlorure ferrique au soleil (¹). Son but était surtout météorologique; par des observations quotidiennes comparatives, prolongées à Fécamp de 1868 à 1872, il a cherché la moyenne et les maxima de l'intensité de la lumière solaire. Il employait un flacon horizontal renfermant

10^{cc} de perchlorure de fer en dissolution à 24° Baumé;
20^{cc} d'une dissolution d'acide oxalique (50^{gr} d'acide oxalique cristallisé dans 1^{lit});
Eau en quantité suffisante pour remplir le flacon.

M. Marchand n'indique ni le volume de l'eau ajoutée, ni l'épaisseur du flacon, ce qui montre bien que les questions d'absorption ne le préoccupaient pas.

III. M. Victor Jodin utilisait la même réaction pour des recherches de Physiologie végétale (*Annales de Chimie et de Physique*, t. XXVII, p. 406; 1882). Sous une cloche, il plaçait à la fois une plante et une ampoule rem-

(¹) *Étude sur la force chimique contenue dans la lumière du Soleil*, livre édité chez M. Gauthier-Villars en 1875. — *Annales de Chimie et de Physique*, 4ᵉ série, t. XXX, 1873 et 5ᵉ série, t. II, 1874 *Voir*, dans le tome XXX des *Annales*, p. 572, les remarques de M. Edmond Becquerel sur ce sujet.



plie de notre réactif; on avait ainsi une source d'acide carbonique dont le débit était précisément réglé par la lumière qui déterminait dans la plante l'assimilation du carbone. Malheureusement, la forme du vase n'était pas exactement définie (ampoules en verre soufflé).

Au point de vue de la concentration, M. Jodin a trouvé:

Dissolutions......	$\frac{1}{2}$ normale	normale (1)	binorm.	trinorm.
Rapports de sensibilité..........	1,32	1,00	0,45	0,25

Ainsi, la dernière dissolution dégageant 1^{cc} en 15 minutes, la première en dégage 5^{cc} environ.

Avec un excès de réactif, ces rapports ont été

$1^{éq}$	acide oxalique	$+ 1^{éq}$	chlorure ferrique	$= 1^{lit}$....	1,00
$2^{éq}$	»	$+ 1^{éq}$	»	$= 1^{lit}$....	1,35
$1^{éq}$	»	$+ 2^{éq}$	»	$= 1^{lit}$....	0,15

Enfin, M. Jodin a observé l'échauffement de ces mélanges au soleil; la température y est plus élevée de 5° ou 6° que dans l'eau pure servant de témoin; d'après lui, cette différence ne peut pas s'expliquer seulement par la chaleur dégagée par la réaction. En outre, la dissolution complètement réduite et devenue inactive à la lumière, paraît posséder presque au même degré la propriété de s'échauffer au soleil, ce qui vient probablement « d'une » absorption exercée sur les rayons de la partie invisible » du spectre ».

IV. M. Eder a comparé l'action de la lumière sur différents sels ferriques (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences de Vienne,* 2e partie, janvier 1880, p. 196; octobre 1880, p. 606 et 614). En prenant comme unité le poids de protoxyde de fer formé dans un temps donné

(1) La dissolution appelée *normale* par M. Victor Jodin s'obtenait en amenant à 1^{lit} un mélange de 1 équivalent d'acide oxalique et 1 équivalent de chlorure ferrique. Elle était donc deux fois plus concentrée que celle qui a été employée comme type dans mes expériences.

par le chlorure ferrique et l'acide oxalique à équivalents égaux, on a, pour une température de 17° à 20° (1) :

Chlorure ferrique et acide oxalique.............	1,00
Oxalate ferrique..................................	0,89
Oxalate double ammoniaco-ferrique............	0,80
Oxalate double de potasse et de fer.............	0,78
Tartrate ferrique..................................	0,80
Tartrate double de fer et d'ammoniaque........	0,80
Citrate double de fer et d'ammoniaque..........	0,15
Chlorure ferrique et acide citrique..............	0,19
Chlorure ferrique et acide acétique.............	0,25

La sensibilité est donc la plus grande pour le mélange de chlorure ferrique et d'acide oxalique; la dissolution employée était très étendue (0,75 pour 100 de fer).

V. Les recherches de M. Duclaux, relatives à l'action de la lumière solaire sur les substances hydrocarbonées, si importantes qu'elles soient, ne se rattachent qu'indirectement au sujet de ce Mémoire (*Annales de l'Institut agronomique,* t. X; 1886). L'action de l'acide oxalique sur différents sels métalliques y a été soigneusement étudiée, mais l'action sur les sels ferriques y a été laissée de côté, à cause des recherches de M. Jodin.

Les expériences de M. Duclaux ont surtout porté sur la combustion lente qu'éprouvent, au contact de l'air, les dissolutions d'acide oxalique exposées au soleil; elles étaient généralement placées dans des cuvettes cylindriques plates. A hauteur de liquide constante, l'effet est proportionnel à la surface. La combustion diminue lorsque l'épaisseur augmente par suite de l'absorption des rayons efficaces. Une dissolution récente d'acide oxalique se transforme beaucoup plus lentement qu'une dissolution vieille de même force. Il résulte également d'expériences faites en variant la durée de l'insolation, qu'il y a un

(1) M. Eder dosait la quantité de fer transformée en sel de fer au minimum en précipitant par l'azotate d'argent avec des précautions dont il donne le détail et en pesant l'argent précipité.

temps mort plus ou moins long à l'origine du phénomène, ce qui correspond à l'induction photochimique observée par MM. Bunsen et Roscoë (1).

VI. Les recherches de M. Foussereau (*Annales de Chimie et de Physique*, t. XI; 1887) sur l'altération du chlorure ferrique à la lumière ne se rattachent aussi qu'indirectement à notre sujet.

VII. Les expériences de M. Abney, avec des papiers imbibés d'un mélange d'oxalate ferrique et de chloroplatinite de potasse, sont exclusivement relatives à l'intensité de la lumière (*Philosophical Transactions;* 1893).

CHAPITRE II.

EXPÉRIENCES PRÉALABLES.

Examinons d'abord l'influence des *circonstances antérieures* sur l'action chimique de la lumière : persistance après la suppression de la lumière, retard dans l'action initiale (induction photochimique), influence d'une insolation préalable.

Ces questions ont déjà été étudiées pour d'autres réactifs par divers savants, notamment par MM. Bunsen et Roscoë (chlore et hydrogène). On va voir que, dans la pratique des expériences actuelles, il n'y a pas à se préoccuper des perturbations qui pourraient en résulter.

Nous résumerons dans le même Chapitre des déterminations sur l'influence de la température, ainsi que des recherches sur l'absorption des rayons ultra-violets et sur l'influence de divers milieux transparents.

§ I. — Influence des circonstances antérieures sur l'action chimique de la lumière.

Étude de la persistance de l'action chimique après la

(1) Il n'en est pas de même avec le chlorure ferrique ni l'acide oxalique (Chap. II), sans doute parce qu'alors l'acide oxalique trouve presque immédiatement à s'oxyder aux dépens de l'oxyde ferrique.

suppression de la lumière. — Lorsqu'on interrompt l'arrivée de la lumière, l'action chimique se continue-t-elle pendant un certain temps tout en se ralentissant? On va voir qu'avec les mélanges de chlorure ferrique et d'acide oxalique, *cette action continuatrice est insensible.*

On sait que, pour les mélanges de chlore et d'hydrogène, MM. Bunsen et Roscoë ont démontré également que l'arrêt de l'action chimique est instantané.

I. L'expérience la plus simple consiste à prélever, dans un mélange actif, deux prises d'essai identiques, l'une aussitôt après la suppression de la lumière, l'autre un certain temps après ([1]).

Dates.	Mélange de liquides actifs.	Temps de pose.	Permanganate de potasse consommé pour 10^{cc}.			Fractions de décomposition en résultant.	
			Lumière blanche.				
		min	cc	cc			
23 août 1887..	Normaux.	25	10,9 et	10,7	après 15^h	0,206 et	0,202
19 oct. 1888...	$\frac{1}{2}$ »	40	20,8	20,2	21^h	0,786	0,763
21 oct. 1893...	$\frac{1}{2}$ »	23	7,8	7.8	$1^h\frac{1}{2}$	0,301	0,301
17 oct. 1891...	$\frac{1}{4}$ »	$10\frac{1}{2}$	5,6	5,65	$2^h\frac{1}{2}$	0,415	0,418
			Lumière bleue.				
21 oct. 1893...	$\frac{1}{2}$ »	23	2,4	2,1	$1^h\frac{1}{2}$	0,093	0,081
			Lumière jaune.				
19 oct. 1888...	$\frac{1}{2}$ »	107	2,8	3,2	21^h	0,106	0,121
3 août 1893..	$\frac{1}{2}$ »	214	7,2	7,9	24^h	0,288	0,316
4 sept. 1893..	$\frac{1}{2}$ »	215	9,35	9,65	26 jours	0,361	0,373
11 mai 1895...	$\frac{1}{2}$ »	150	4,47	4,53	2 jours	0,180	0,182
17 oct. 1891...	$\frac{1}{4}$ »	135	2,1	2,15	$2^h\frac{1}{1}$	0,156	0,159

Dans ces dix expériences, cuves rectangulaires de 4^{mm}.

([1]) Dans ces expériences, on a pris les plus grandes précautions pour éviter le contact de l'air et du chlorure ferreux formé pendant le temps qui s'écoule jusqu'à la deuxième prise d'essai. Le plus souvent, le liquide était conservé dans des tubes scellés pleins d'acide carbonique.

Nous ne citons que les expériences où le dosage a été fait avec le permanganate de potasse. D'autres mesures ont été faites d'après le volume de gaz dégagé; mais il est impossible d'en déduire des conclusions certaines. En effet, le gaz dissous dans le mélange actif est souvent à l'état de sursaturation, de sorte qu'il se dégage encore pendant un certain temps après la cessation de l'action lumineuse.

D'après ces expériences, il pourrait se faire qu'avec la lumière jaune, dont l'action chimique est très lente, il y ait quelque action continuatrice, mais elle serait très minime.

II. Le meilleur mode d'expérience consiste à comparer deux mélanges actifs sur lesquels la lumière agit pour l'un d'une manière *continue,* pour l'autre d'une manière *intermittente.* Si la durée effective d'insolation est la même pour les deux déterminations, les décompositions ne seront les mêmes que si l'action chimique cesse immédiatement avec la suppression de la lumière ([1]).

Ces expériences supposent une radiation constante : elles ne doivent donc se faire que vers le milieu de la journée, par un très beau ciel.

14 mars 1890. Soleil ardent. Cuves rectangulaires A et B de 4^{mm}, perpendiculaires aux rayons lumineux. Mélange de liquides normaux. Temps de pose dans le rapport de 1 à 1,60; savoir :

A..........	de $1^h.55^m$	à	$2^h.11^m$,	soit......		16 min.
B..........	1.55		1.58	»	3	10 min.
».........	2. 1		2. 4	»	3	
».........	2. 7		2.11	»	4	

Avec 10^{cc}, permanganate consommé : $10^{cc},25$ pour A et $6^{cc},50$ pour B. Rapport $(10,25 : 6,5) = 1,58$ au lieu de 1,60, de sorte qu'il y a pratiquement égalité.

16 septembre 1892. Ciel magnifique. Cuves rectangulaires A et B de 4^{mm}, perpendiculaires aux rayons lumineux. Mélange de liquides normaux. Temps de pose : 12 minutes pour les deux cuves, mais pour A avec interruption et éclairement toutes les trois minutes, tandis que, pour B, l'éclairement a été continu. Les températures des deux liquides insolés étaient égales (41°). Avec 10^{cc}, permanganate consommé : $7^{cc},63$ pour A et $7^{cc},55$ pour B.

Étude de l'influence d'une insolation préalable des

([1]) Cela suppose en toute rigueur qu'il n'y a pas d'*induction photochimique,* c'est-à-dire de retard au début de l'action de la lumière. Mais on verra tout à l'heure que, pour le mélange actif étudié, il n'y en a pas d'appréciable.

réactifs sur la décomposition par la lumière. — Pour les mélanges de chlorure ferrique et d'acide oxalique, l'*insolation préalable de chacun des réactifs séparés n'a qu'une influence nulle ou très minime* (¹).

On sait aussi, d'après MM. Bunsen et Roscoë, que le chlore insolé n'a aucune action spéciale sur l'hydrogène.

6 août 1884. Deux tubes semblables A et B contiennent 20^{cc} de mélange de liquides normaux : ce mélange a été préparé avec des liquides conservés dans l'obscurité pour A et pour B laissés depuis un mois au soleil dans des flacons bouchés. Temps de pose : 67 minutes. Gaz dégagé : pour A = 98^{cc}; pour B = 101^{cc}.

25 mars 1892. Deux cuves rectangulaires A et B de 4^{mm} : le mélange a été préparé avec des liquides normaux conservés dans l'obscurité pour A et pour B laissés 2 heures et demie au soleil. Temps de pose : 15 minutes. Permanganate pour 10^{cc} de liquide : pour A = $7^{cc},20$; pour B = $7^{cc},35$.

Influence d'une insolation préalable du mélange actif sur la décomposition par la chaleur. — L'insolation préalable n'a pas d'influence sensible sur la réaction effectuée par la chaleur seule dans l'obscurité.

10 juin 1892. On a exposé au soleil 12 minutes, dans une cuve de 4^{mm}, un mélange de liquides normaux, puis le reportant dans l'obscurité, on a prélevé 40^{cc} qu'on a chauffés à 100° comparativement avec 40^{cc} du mélange non insolé.

Temps de l'expérience.	Gaz dégagé à 100°, ramené à 25° et 760^{mm}.	
	40^{cc} non insolés.	40^{cc} insolés.
h m	cc	cc
0.15	16,1	16,1
0.30	36,9	32,2
1	71,6	60,6
1.30	104,5	93,0

(¹) Au début de mes recherches, j'avais cru remarquer une certaine différence (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. XCVII, p. 1210). Elle venait surtout des incertitudes que comportent les mesures faites par les volumes de gaz dégagé.

On a, d'autre part, dosé avec le permanganate de potasse le chlorure ferreux dans le liquide insolé 12 minutes : la fraction de décomposition, ainsi déterminée, était $\frac{y}{p} = 0,131$.

La vitesse de décomposition par la chaleur (*Ann. de Chim. et de Phys.*, novembre 1893, p. 301) est donnée par la formule

$$\log\left(1 - \frac{y}{p}\right) = -Kt.$$

En appliquant cette formule au liquide non insolé pour $t = 1^{h}\frac{1}{2}$, on trouve $K = 0,0701$.

En se servant de cette constante pour le liquide insolé où pour $t = 0$, on a $\frac{y}{p} = 0,131$, on trouve que le gaz dégagé à 100° pour $t = 1^{h}\frac{1}{2}$ doit être $90^{cc},8$. C'est un nombre presque *identique* au nombre 93^{cc} donné par l'expérience.

Étude du retard dans l'action initiale. — On trouve qu'il n'y a pas de retard sensible dans l'action chimique initiale : il n'y a donc qu'un travail moléculaire insignifiant nécessaire pour la mise en train de la réaction.

On arrive à cette conclusion d'après tout l'ensemble des expériences sur la marche progressive de la réaction décrite plus loin (Chap. V); pendant les belles journées, où l'intensité lumineuse est aussi constante que possible, elles indiquent une action continue où le retard au commencement de l'insolation, s'il y en a un, est à peine sensible. S'il y en avait, la courbe représentant la fraction de décomposition $\frac{y}{p}$ en fonction du temps t le traduirait par une forme sinueuse où la tangente à l'origine se rapprocherait de l'échelle des temps.

Au contraire, un retard de ce genre a été constaté par MM. Bunsen et Roscoë pour les mélanges de chlore et d'hydrogène (*induction photochimique*). Mais, depuis, M. Pringsheim a interprété les faits observés (*Annalen der Physik und Chemie von Wiedemann*, t. XXXII, p. 384; 1887) par l'intervention d'une très petite quan-

tité de vapeur d'eau, dont il est très difficile de débarrasser le mélange de chlore et d'hydrogène [1].

Comparaison de mélanges actifs ancien et récent. — Dans ces deux cas, la lumière agit à peu près de même.

Tout au moins, la différence constatée est très minime, eu égard aux erreurs possibles d'expérience.

23 octobre 1884. En 90 minutes, pour 20^{cc}, le gaz dégagé a été 85^{cc} avec un mélange fait depuis deux mois et demi; $90^{cc},5$ fait immédiatement : rapport 1,06.

17 août 1891. En cinq minutes, la fraction de décomposition a été : avec un mélange fait depuis deux ans, 0,089; fait immédiatement, 0,088; rapport, 1,01 (dosage chimique).

§ II. — Influence de la température sur l'intensité de la réaction chimique effectuée par la lumière.

L'intensité de la réaction chimique effectuée par la lumière n'est que peu modifiée par la température à laquelle on maintient le mélange sensible.

Les expériences, toutes comparatives, étaient faites en plongeant des cuves rectangulaires de 4^{mm}, contenant le mélange de liquides actifs, dans des cuves rectangulaires plus larges, de 25^{mm}, remplies, l'une d'eau chaude, l'autre d'eau froide. Les températures mesurées avec des thermomètres étaient maintenues à peu près stationnaires en ajoutant respectivement de l'eau chaude et de la glace. On profitait de temps très froids.

---

[1] On a reconnu que le mélange de chlore et d'hydrogène parfaitement sec est moins sensible à la lumière que le mélange légèrement humide. On est ainsi conduit à admettre que la réaction se fait par suite de la formation de composés intermédiaires où l'eau intervient. On aurait, par exemple, successivement

$$\begin{aligned} HO + Cl &= ClO + H, \\ 2H + ClO &= HO + HCl \end{aligned}$$

et cette série de réactions se reproduirait indéfiniment. Le moment où cesse l'*induction photochimique* serait alors celui où la concentration du corps intermédiaire tel que ClO serait devenue stationnaire, car alors les deux réactions s'accompliraient avec la même vitesse.

Dates.	Mélange de liquides.	Temps de pose.	Permanganate de potasse consommé pour 15^{cc}.	Rapport.
5 janvier 1894...	Normaux	62^{min}	$5^{cc},65$ à 33° et $5^{cc},55$ à 3°	**1,02**
20 février 1894...	Normaux	27^{min}	$13^{cc},65$ à 44° et $13^{cc},25$ à 4°	**1,03**
2 février 1895...	$\frac{1}{2}$ normaux	42^{min}	$14^{cc},35$ à 35° et $12^{cc},1$ à 5°	**1,19**

Ce résultat semble, au premier abord, contraire aux idées préconçues que l'on pourrait avoir. On le conçoit cependant en se rappelant que, dans les limites de température indiquées, la réaction serait insignifiante avec la chaleur seule; pour décomposer seulement *un centième* de la masse, il faudrait, à 65°, environ 9 heures; à 49°, 149 heures; à 15°, 125900 heures (*Annales de Chimie et de Physique,* novembre 1893, Chap. II, § II, p. 306). Tout vient donc de l'énergie lumineuse.

§ III. — Perte d'intensité lumineuse par le trajet dans différents corps transparents.

Au point de vue des effets calorifiques, l'expérience conduit à admettre que, « dans la partie visible du spectre, le passage à travers une substance transparente et incolore, eau, alun, verre, sel gemme, affaiblit à peine (8 pour 100) l'intensité des radiations. Cet affaiblissement est indépendant de l'épaisseur traversée; il n'est donc pas causé par une absorption, mais provient des pertes par réflexion à l'entrée et à la sortie (*Cours de M. Potier* à l'École Polytechnique, 1885-1886; p. 154) ».

Au point de vue de l'effet chimique, les expériences suivantes donnent des résultats semblables. Elles ont toutes été faites pendant de très belles journées. Elles nécessitent, comme en photographie, un nettoyage très complet des surfaces de verre employées.

Perte de lumière à travers une cuve rectangulaire remplie d'eau distillée. — L'ensemble des déterminations conduit à admettre que *cette perte est de* 10 *pour* 100

environ; elle est sensiblement la même lorsque l'épaisseur d'eau traversée varie de 1^{mm} à 25^{mm}.

7 janvier 1890. — Expérience comparative avec deux cuves rectangulaires de 4^{mm}, perpendiculaires aux rayons du soleil, contenant le mélange de liquides normaux; l'une d'elles est insolée directement, l'autre est derrière une cuve rectangulaire de 25^{mm} remplie d'eau distillée. Temps de pose : 27 minutes. Pour 10^{cc}, permanganate respectivement consommé : 8,05 et 7,20. Rapport : 0,894. D'où perte de lumière : $(1 - 0,894) = 0,106$.

Perte de lumière à travers deux plaques de verre blanc parallèles. — Elle est beaucoup plus forte que s'il y avait de l'eau dans l'intervalle. C'est qu'elle résulte surtout de la réflexion sur les surfaces de séparation; or, les réflexions intérieures se font dans un cas entre le verre et l'air, dans l'autre, entre le verre et l'eau.

Dates.	Mélange de liquides.	Épaisseur des cuves.	Temps de pose.	Permanganate pour 10^{cc}.	Rapport.
10 février 1890..	$\frac{1}{2}$ normaux	4^{mm}	$32^{min},5$	9,2 et 6,8	**0,739**
L'altération différente des deux mélanges exige une petite correction (Chap. V, § IV), d'où le rapport définitif.............					**0,71**
soit perte de lumière.................				$1 - 0,71 =$ **0,19**	

Perte de lumière à travers une seule plaque de verre blanc. — Elle est à peu près la même qu'en traversant une cuve rectangulaire remplie d'eau, soit 10 pour 100 environ.

Dates.	Mélange de liquides.	Épaisseur des cuves.	Temps de pose.	Permanganate pour 10^{cc}.	Rapport.
		mm	min		
23 juin 1889....	Normaux	1	16	32,9 et 29,8	**0,906**
Rapport corrigé pour l'altération différente des liquides.......					**0,896**
25 juin 1889....	$\frac{1}{10}$ normaux	14	33	3,5 et 3,2	**0,914**
9 février 1890..	$\frac{1}{2}$ normaux	4	35	14,8 et 13,25	**0,895**
Rapport corrigé pour l'altération différente des liquides.......					**0,87**

$$\text{D'où perte de lumière} \begin{cases} 1 - 0,896 = \mathbf{0,10}, \\ 1 - 0,914 = \mathbf{0,09}, \\ 1 - 0,870 = \mathbf{0,13}. \end{cases}$$

Transparence de l'eau distillée au point de vue de l'action chimique étudiée. — Elle est presque complète :

Date.	Mélange de liquides.	Épaisseur d'eau des cuves.	Temps de pose.	Permanganate pour 10^{cc}.	Rapport.
3 nov. 1889...	$\frac{1}{2}$ normaux	4^{mm} et 25^{mm}	23^{min}	$6^{cc},0$ et $5^{cc},8$	**0,97**

§ IV. — EXPÉRIENCES SUR L'ABSORPTION DES RAYONS ULTRA-VIOLETS.

Les radiations de la partie extrême du spectre, vers le violet et l'ultra-violet, sont en général celles dont l'activité chimique est la plus forte et pour lesquelles l'absorption est la plus considérable. Le verre de nos cuves pourrait ainsi éliminer à lui seul presque toute cette partie la plus active des rayons solaires ([1]).

Il résulte des expériences suivantes que, *dans les très belles journées et avec des mélanges actifs très dilués, l'influence des radiations ultra-violettes paraît être sensible, mais très faible,* probablement parce qu'elle ne s'exerce que dans les premières couches du liquide.

J'avais fait construire une petite cuve rectangulaire de 4^{mm} d'épaisseur à faces parallèles, dont l'une des faces était en spath d'Islande : on sait que ce corps est perméable aux radiations ultra-violettes. On prend le rapport des décompositions avec une cuve toute semblable en verre. Je me suis placé de préférence en dehors de Paris. Dans les expériences faites en Suisse à 1900^{m} d'altitude, la transparence de l'atmosphère était appréciée avec le photopolarimètre de M. Cornu, qui donne la proportion de lumière polarisée à 90° du soleil : elle était 0,56 le 16 et 0,62 le 27 août 1892.

([1]) L'absorption que l'air exerce sur les rayons ultra-violets a été déterminée par les expériences très intéressantes de M. A. Cornu (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. LXXXIX). Il a fait, à ce sujet, en Suisse, des études spectroscopiques par un ciel exceptionnellement pur, que je n'ai pu malheureusement retrouver en 1892.

Mélanges de liquides.	Temps de pose.	Permanganate de potasse consommé pour 10cc.		Rapport.	Date de l'expérience.
	min				
$\frac{1}{2}$ normaux.	39	20,2	et 19,9	1,02	19 sept. 1888, à Tonnerre.
$\frac{1}{10}$ » .	11	2,2	2,2	1,00	26 août 1888, à Paris.
$\frac{1}{10}$ » .	27	4,7	4,5	1,04	11 sept. 1889, à Tonnerre.
$\frac{1}{10}$ » .	4	1,75	1,55	1,13?	14 sept. 1890 Id.
$\frac{1}{10}$ » .	4	2,6	2,45	1,02	16 août 1892 } à Riederalp (Suisse), près le glacier d'Aletsch; altitude = 1900m.
$\frac{1}{10}$ » .	4	2,55	2,5	1,02	27 août 1892 } à Riederalp (Suisse), près le glacier d'Aletsch; altitude = 1900m.

CHAPITRE III.

ABSORPTIONS.

Notre but est de comparer les actions chimiques de la lumière sur le mélange de chlorure ferrique et d'acide oxalique dans différentes conditions. Or, ce réactif est coloré : il absorbe une forte quantité de radiations. Il faut tout ramener à une couche infiniment mince : il faut donc pouvoir connaître l'absorption produite.

La meilleure mesure de l'absorption, dans le cas actuel, repose sur une méthode chimique. Les méthodes physiques prennent toutes l'œil (1) comme témoin, tandis qu'ici c'est notre réactif lui-même qu'il faut prendre comme corps impressionnable : sans cela, les comparaisons seraient incertaines et compliquées, car l'œil est surtout impressionné par la partie jaune du spectre, tandis que les actions chimiques se passent surtout du côté du bleu et du violet.

---

(1) On sait que l'on est arrivé à considérer la vision comme résultant d'une véritable photographie sur la rétine.

§ I. — Méthode chimique pour mesurer l'absorption.

Principe de la méthode employée. — C'est le mélange actif lui-même qui sert de témoin. Derrière les milieux absorbants, placés dans des cuves rectangulaires de différentes épaisseurs, on dispose d'autres cuves rectangulaires, identiques entre elles, contenant un mélange actif d'acide oxalique et de chlorure ferrique. On a, d'autre part, un mélange actif semblable sans interposition d'aucun liquide absorbant. On fait arriver la lumière : les rapports entre les quantités de matière décomposées servent à apprécier les rapports entre les quantités de lumière transmises par les différents milieux absorbants.

15 septembre 1893. Trois cuves rectangulaires A, B, C, de 4^{mm} contenant le mélange des liquides actifs $\frac{1}{2}$ normaux, sont exposées au soleil : A seule, B et C ayant devant elles des cuves de 1^{mm} et 4^{mm} de chlorure ferrique $\frac{1}{2}$ normal dont on veut déterminer l'absorption. Temps de pose : respectivement 4, 6, 9 minutes. Pour 10^{cc}, il faut : $2^{cc},15$; $4^{cc},7$; $2^{cc},5$ de permanganate (tel que $5^{cc},18$ correspond à 1^{cc} de mélange complètement épuisé des liquides normaux, soit à 2^{cc} du mélange des liquides $\frac{1}{2}$ normaux employés ici). Les fractions de décomposition sont donc : $\frac{0,215}{\frac{1}{2}5,18}$, $\frac{0,47}{\frac{1}{2}5,18}$, $\frac{0,25}{\frac{1}{2}5,18}$ pour 4, 6, 9 minutes, soit en ramenant partout à 4 minutes : 0,083; 0,033; 0,0097. En divisant par 0,083, on a donc comme transmissions observées pour 1^{mm} et 4^{mm} de chlorure $\frac{1}{2}$ normal : 0,398 et 0,116.

Ces nombres exigent une correction venant de ce que les cuves contenant le liquide absorbant font subir par elles-mêmes à la lumière une perte due aux réflexions superficielles. Elle a été fixée expérimentalement ci-dessus (Chap. II, § III) à 10 pour 100; les transmissions augmentées de 10 pour 100 sont 0,438 et 0,128. Les absorptions, étant complémentaires, sont 0,562 et 0,872.

Distinction entre les transmissions apparente et réelle. — Cette expérience donnerait immédiatement la *trans-*

mission réelle ou *élémentaire* si la lumière était homogène ou si, avec une lumière complexe, le réactif servant de témoin n'avait qu'une épaisseur infiniment mince.

Dans le cas général, les différentes radiations agissent très inégalement sur notre réactif, à cause de la couleur jaune propre au chlorure ferrique. Les radiations jaunes, en pénétrant dans le mélange actif de chlorure ferrique et d'acide oxalique, impressionnent les dernières couches presque autant que les premières : avec les radiations bleues, l'action, quoique très énergique, est presque limitée aux premières couches. L'ensemble des réactions ne donne qu'une *transmission apparente*.

L'expérience montre, en effet, que les résultats sont différents en prenant comme témoin les épaisseurs :

4^{mm} et 1^{mm} de mélanges de liquides actifs normaux,
ou 4^{mm} et 1^{m} » » $\frac{1}{10}$ »

Avec ce dernier mélange actif, le plus faible que l'on puisse pratiquement employer, on se rapproche des transmissions élémentaires que l'on observerait avec un témoin d'une épaisseur infiniment mince ; seulement la sensibilité des mesures est alors restreinte.

On va voir que le calcul peut tout ramener au cas d'une cuve infiniment mince. Mais, auparavant, il nous paraît nécessaire de vérifier par l'expérience certains principes sur lesquels cette théorie doit s'appuyer.

Transparence des dissolutions d'acide oxalique. — Nous considérerons toujours comme *équivalents au point de vue de la transparence les mélanges de chlorure ferrique et d'acide oxalique, et les mélanges semblables de chlorure ferrique et d'eau.*

Ce principe suppose que les dissolutions d'acide oxalique sont aussi transparentes que l'eau, en prenant pour témoin, non pas l'œil, mais notre réactif chimique. C'est ce qui résulte de l'expérience suivante.



6 septembre 1890. Très beau temps. Deux cuves de 4^{mm}, perpendiculaires aux rayons du soleil, contiennent le mélange de liquides normaux. Devant elles sont deux cuves rectangulaires de 25^{mm} remplies l'une d'eau distillée, l'autre d'une dissolution normale d'acide oxalique. Temps de pose : 9 minutes. Pour 10^{cc}, quantités de permanganate consommées : $5^{cc},2$ et $5^{cc},2$.

Comparaison des absorptions par le chlorure ferrique et par l'oxalate ferrique. — Avant d'assimiler complètement les mélanges de chlorure ferrique et d'acide oxalique aux mélanges semblables de chlorure ferrique et d'eau, il faut encore se préoccuper de l'oxalate ferrique qui peut se former par suite du partage de l'oxyde de fer entre les deux acides.

A cet égard, rappelons que les dissolutions de chlorure ferrique et d'oxalate ferrique de même teneur en fer ont sensiblement le même aspect au spectroscope (Chapitre I). Mais, pour lever toute objection, j'ai comparé, par une méthode photométrique, les absorptions à travers deux mélanges semblables, l'un de chlorure ferrique et d'eau, l'autre de chlorure ferrique et d'acide oxalique. Elles sont sensiblement les mêmes. La question est donc résolue.

L'appareil employé était le photomètre de M. Cornu, disposé d'après la méthode de Bouguer. On fait passer les deux lumières à comparer dans deux fentes carrées dont on modifie l'ouverture jusqu'à ce que les deux teintes, observées sur un écran en papier blanc soient égales : on mesure la surface de l'ouverture.

Dans le cas actuel, les sources lumineuses étaient deux becs de gaz, aussi semblables que possible, placés derrière un écran muni de deux trous. Les deux radiations lumineuses traversaient le photomètre. On établissait l'égalité de teinte de leurs images. On interposait ensuite en arrière du photomètre deux cuves rectangulaires de 4^{mm} contenant les deux mélanges. On n'a pas pu établir entre ces deux mélanges de différence certaine.

Relations entre les transmissions correspondant à des dissolutions de diverses dilutions. — Avec des dissolutions plus ou moins étendues, nous admettrons qu'*il faut, pour obtenir une même transmission, prendre des*

épaisseurs proportionnelles aux dilutions ([1]). Ce principe a été vérifié par l'expérience directe.

10 septembre 1891. Très beau temps. On expose au soleil, perpendiculairement aux rayons lumineux, deux cuves, l'une de 4^{mm} avec du chlorure ferrique $\frac{1}{2}$ normal, l'autre de 40^{mm} avec du chlorure $\frac{1}{20}$ normal; d'après la relation précédente, les transmissions devaient être égales. Témoins : deux cuves de 4^{mm} avec le mélange, à volumes égaux, de chlorure ferrique et d'acide oxalique $\frac{1}{2}$ normaux. Temps de pose : 63 minutes. Pour 10^{cc}, les quantités de permanganate employées ont été à peu près égales :

Radiation à travers	4^{mm}	de chlorure ferrique	$\frac{1}{2}$	normal...	$6^{cc},1$
»	40^{mm}	» »	$\frac{1}{20}$	» ...	$6^{cc},4$

Le chlorure ferrique étendu employé, $\frac{1}{20}$ normal par exemple, doit être récemment préparé et n'avoir pas été exposé au soleil, car une insolation prolongée change sa teinte en le décomposant.

Relations entre les transmissions réelles et les transmissions apparentes. — Comme définition de l'intensité lumineuse ([2]), je prends la décomposition de l'unité de poids du mélange actif, en choisissant cette unité assez petite pour que, quelle que soit la concentration de sa dissolution, l'absorption physique de la lumière, en le traversant, soit négligeable; ce sera, par exemple, un millionième de milligramme.

Soit une lumière d'intensité 1, composée d'une série

([1]) M. Sabatier a vérifié exactement cette relation pour l'acide chromique (*Comptes rendus*, t. CIII, p. 49; 1886).

Dans le cas particulier du chlorure ferrique, ce principe ne s'applique qu'avec certaines restrictions, parce que l'addition d'eau fait éprouver à ce sel une altération chimique très notable (*Annales de Chimie et de Physique*, novembre 1893; Chap. VII). Mais, en se reportant aux expériences faites sur cette question, on constate que cette altération est surtout considérable lorsqu'on change une dissolution quadrinormale en normale : elle est très minime lorsqu'on change une dissolution normale et surtout $\frac{1}{2}$ normale en $\frac{1}{20}$ normale, de sorte qu'alors il n'y a presque pas à en tenir compte. On peut remarquer, toutefois, que l'expérience citée ici indique une très petite différence dans le sens correspondant à l'altération produite par la dilution.

([2]) Cette définition sera justifiée dans le Chapitre X.



de radiations d'intensités $n, n', n'', \ldots$ Un milieu absorbant quelconque, d'épaisseur l, réduira chaque radiation simple de n à na^l. Les intensités totales, à l'entrée et à la sortie, seront donc

$$(1) \qquad 1 = n + n' + n'' + \ldots,$$

$$(2) \qquad i = na^l + n'a'^l + n''a''^l + \ldots.$$

La transmission réelle ou *élémentaire*, si l'on veut l'appeler ainsi, est i; l'absorption est $(1 - i)$: c'est celle que l'on constaterait avec des cuves infiniment minces.

Faisons une première série d'expériences en comparant ces intensités i et 1 par leurs actions chimiques sur notre réactif très dilué, placé dans des cuves très minces. En faisant des mesures pour un nombre suffisant de valeurs de l, nous déterminerons approximativement $n, n', \ldots$ correspondant aux coefficients $a, a', \ldots$, considérés comme des données qui *définissent* chaque radiation. Ce sera une première valeur provisoire de la transmission.

Dans une seconde série d'expériences, faisons maintenant passer les lumières 1 et i à travers le réactif contenu dans deux cuves rectangulaires d'épaisseur quelconque λ. Ce réactif, dont nous négligions tout à l'heure l'absorption, en exerce une, pour chaque radiation, d'après une loi particulière α^λ. Cette radiation d'intensité n décompose $n\,d\lambda$ dans la première couche, $n\alpha^\lambda d\lambda$ dans la dernière; pour l'ensemble de toute l'épaisseur λ, la décomposition totale est $n\int_0^\lambda \alpha^\lambda\, d\lambda$ (Chap. IV). Chacune de ces radiations agit suivant la loi qui lui est propre. Dès lors, les décompositions effectuées par les lumières 1 et i seront respectivement

$$(3) \qquad S = n\int_0^\lambda \alpha^\lambda d\lambda + n'\int^\lambda \alpha'^\lambda d\lambda + \ldots,$$

$$(4) \qquad S_1 = na^l\int_0^\lambda \alpha^\lambda d\lambda + n'a'^l\int_0^\lambda \alpha'^\lambda d\lambda + \ldots,$$

qui se réduisent à 1 et i pour $\lambda = 0$.

La transmission *apparente* est $\frac{S_1}{S}$.

Bornons-nous au cas spécial où le milieu dont on mesure l'absorption est le chlorure ferrique; ce sont les déterminations les plus fréquentes dans ce travail. Si la concentration de ce liquide est telle qu'il ait la même transparence que le mélange de chlorure ferrique et d'acide oxalique pris comme témoin, on a $a = \alpha$.

Si le mélange actif employé est plus dilué que le précédent, on remarque qu'une même absorption correspond à une épaisseur proportionnelle à la dilution. Ainsi, avec des liquides dix fois plus dilués, $a^{10\lambda}$ devra remplacer α^λ dans la formule pour que les effets soient les mêmes.

On voit qu'on peut maintenant calculer la transmission apparente correspondant à la seconde série d'expériences (3) et (4), d'après la transmission réelle correspondant à (1) et (2). S'il y a identité avec l'observation, c'est que les formules primitives (1) et (2) sont exactes. S'il y a une différence, on en retouchera les constantes n, n', n'' pour un calcul de seconde approximation, et ainsi de suite, de manière à vérifier la seconde série d'expériences qui est faite dans les meilleures conditions de sensibilité et d'exactitude [1]. La formule, une fois établie, doit vérifier toutes les autres expériences du même genre, faites pour un même état de l'atmosphère.

Les intégrations se font facilement, car

$$\int_0^\lambda a^\lambda d\lambda = \frac{a^\lambda}{\mathrm{L}a} - \frac{1}{\mathrm{L}a}.$$

Application des formules aux expériences d'absorption. — En pratique, une formule de coordination à quatre termes suffit pour la lumière blanche; cela revient

---

[1] *Voir* les explications sur le détail du calcul rigoureux dans le Chapitre IX, § I. La méthode d'approximation exposée ici est celle qui a été suivie tout d'abord.



à l'assimiler à la réunion de quatre radiations simples [1] :

$$i = na^l + n'a'^l + n''a''^l + \nu\alpha^l.$$

Au lieu d'une infinité de coefficients d'absorption variant progressivement, on a ainsi à fixer quatre coefficients a, a', a'', α. Ce choix est analogue à celui des ordonnées dans une quadrature où l'on remplace une portion de courbe par quatre lignes droites. Il est jusqu'à un certain point arbitraire, mais il doit satisfaire le mieux possible aux données de l'expérience.

Pour la commodité du calcul, on garde ces mêmes coefficients pour coordonner toutes les déterminations, avec la lumière blanche ou même colorée. L'un des coefficients a doit ainsi être très voisin de 1 à cause de la lumière jaune où l'absorption est très faible. Un autre coefficient α doit être extrêmement petit à cause de la lumière bleue ou de la lumière blanche avec des liquides très dilués (absorption par le chlorure ferrique $\frac{1}{20}$ normal); l'influence de α doit y disparaître dès que l'épaisseur augmente. Divers essais m'ont conduit à prendre

$$a = 0,986, \qquad \alpha = 10^{-10}.$$

Le choix de a' et de a'' est moins important; j'ai pris

$$a' = 0,40, \qquad a'' = 0,10.$$

On a pour les logarithmes

$$\log a = -0,006, \quad \log a' = -0,398, \quad \log a'' = -1, \quad \log\alpha = -10.$$

La formule adoptée revient à définir la *qualité* de la lumière solaire par trois données numériques n, n'', ν (puisque $n' = 1 - n - n'' - \nu$). On sait, en effet, qu'elle dépend des particules solides en suspension dans l'atmosphère, de son humidité, enfin de l'épaisseur atmosphérique traversée (MM. Abney, Cornu, Crova, Janssen, Violle, etc.).

Dans la plupart des expériences, le témoin était le mélange des liquides actifs demi-normaux dans des cuves de 4^{mm}, car alors la réaction est à la fois très sensible et

---

(1) On sait que M. Cros et M. Carpentier ont réalisé diverses applications pratiques en assimilant la lumière blanche à un mélange de trois couleurs (*Comptes rendus*, t. LXXXVIII, p. 119, et t. XCII, p. 1502). Beaucoup de physiologistes réduisent la lumière blanche à trois couleurs.

exactement mesurable. C'est principalement pour cette série que j'ai établi la coïncidence entre les formules et l'observation. Une autre série d'expériences a été faite avec le mélange des liquides actifs $\frac{1}{10}$ normaux dans des cuves de 1^{mm}, mais surtout en vue de diriger les calculs conformément aux explications précédentes, car alors on se rapproche du cas idéal de cuves infiniment minces.

§ II. — Résultats des expériences d'absorption.

Les expériences d'absorption par le chlorure ferrique de différentes dilutions et pour différentes couleurs ont été coordonnées d'après la méthode précédente.

Absorption exercée par le chlorure ferrique sur la lumière blanche. — Pour la lumière directe du Soleil, les expériences rapportées ci-après sont celles qui ont été faites avec un ciel bien pur, en général pendant la belle saison et entre 10^h et 3^h (¹). Les résultats oscillent autour des valeurs données par la formule suivante qui exprime, pour le *chlorure ferrique demi-normal,* la transmission élémentaire telle qu'on l'observerait en prenant pour témoin le mélange actif de chlorure ferrique et d'acide oxalique sous une épaisseur infiniment mince :

$$i = 0{,}010\,(0{,}986)^l + 0{,}07\,(0{,}40)^l + 0{,}13\,(0{,}10)^l + 0{,}79\,(10^{-10})^l.$$

Pour une dilution, dix fois plus grande, il suffit, d'après ce qui a été dit plus haut, de remplacer chacun des termes a^l par a^{10l} pour avoir la même transmission. De là

(¹) Dans ce cas malgré les variations d'intensité lumineuse, les changements de l'absorption ne sont pas très grands (Chap. IX).

Une autre cause de variation assez importante est le mode de préparation du chlorure ferrique employé. S'il contient un léger excès d'acide, il est *plus clair* et la transmission augmente. S'il a été chauffé, il devient plus foncé et la transmission diminue. Les expériences citées ici se rapportent, pour la plupart, à un liquide obtenu en dissolvant dans l'eau le chlorure ferrique hydraté cristallisé ($Fe^2Cl^3, 12HO$). Avec une autre dissolution de chlorure ferrique, on vérifie, par une expérience comparative, si l'absorption est la même.

les formules suivantes calculées avec la précédente :

Chlorure ferrique.

$\frac{1}{10}$ norm. $i = 0{,}010(0{,}9986)^l + 0{,}07(0{,}9125)^l + 0{,}13(0{,}7944)^l + 0{,}79(0{,}1)^l$

$\frac{1}{8}$ norm. $i = 0{,}010(0{,}9965)^l + 0{,}07(0{,}7953)^l + 0{,}13(0{,}5624)^l + 0{,}79(0{,}00316)^l$

$\frac{1}{4}$ norm. $i = 0{,}010(0{,}993)^l + 0{,}07(0{,}6325)^l + 0{,}13(0{,}316)^l + 0{,}79(10^{-5})^l$

Normal.. $i = 0{,}010(0{,}972)^l + 0{,}07(0{,}160)^l + 0{,}13(0{,}01)^l + 0{,}79(10^{-20})^l$

Ces formules conduisent, tous calculs faits, aux valeurs du Tableau suivant pour les transmissions apparentes. Nous rapprochons ces valeurs théoriques des nombres donnés par l'expérience pour les plus belles journées.

Voici un exemple de calcul, conformément au § I, pour la *transmission apparente* à travers 4^{mm} de chlorure ferrique $\frac{1}{2}$ normal, en prenant pour témoin 4^{mm} de mélange de liquides actifs $\frac{1}{2}$ normaux ($C^2O^3, HO + Fe^2Cl^3 = 4^{lit}$).

La transmission réelle à travers 4^{mm} de chlorure $\frac{1}{2}$ normal est

$$(a)\quad \begin{cases} i = 0{,}010\,(0{,}986)^4 + 0{,}07\,(0{,}40)^4 + 0{,}13\,(0{,}10)^4 + 0{,}79\,(10^{-10})^4, \\ = 0{,}01\ \ (0{,}945) + 0{,}07\,(0{,}0256) + 0{,}13 \times \text{zéro} + 0{,}79 \times \text{zéro}. \end{cases}$$

La transmission réelle à travers l'épaisseur l du mélange des liquides actifs $\frac{1}{2}$ normaux, égale à la transmission à travers le chlorure ferrique $\frac{1}{4}$ normal, est

$$i = 0{,}010\,(0{,}993)^l + 0{,}07\,(0{,}6325)^l + 0{,}13\,(0{,}316)^l + 0{,}79\,(10^{-5})^l.$$

La décomposition chimique S de ce mélange de liquides actifs est proportionnelle à $\int_0^l i\,dl$; soit, tous calculs faits,

$$\int_0^l i\,dl = \begin{cases} 1{,}418 \quad + 0{,}1527 \quad + 0{,}1128 \quad + 0{,}0686 \\ -1{,}418\,(0{,}993)^l - 0{,}1527\,(0{,}6325)^l - 0{,}1128\,(0{,}316)^l - 0{,}0686\,(10^{-5})^l, \end{cases}$$

d'où, pour $l = 4$ (mélange de liquides actifs $\frac{1}{2}$ normaux) :

$$S = \int_0^4 i\,dl = 0{,}0394 \quad + 0{,}1283 \quad + 0{,}1117 \quad + 0{,}0686 = 0{,}3480.$$

Pour évaluer la décomposition S_1 produite dans ce même mélange par la lumière qui a traversé 4^{mm} de chlorure ferrique $\frac{1}{2}$ normal, considérons séparément chaque radiation. D'après (a), la pre-

mière est réduite aux 0,945 de sa valeur primitive; elle donnera donc une décomposition de $0,945 \times 0,0394$. De même, pour la deuxième radiation, réduite aux 0,0256 de sa valeur, la décomposition sera $0,1283 \times 0,0256$, ... En tout

$$S_1 = 0,0394 \times 0,945 + 0,1283 \times 0,0256 + \text{zéro} + \text{zéro} = 0,0405.$$

La *transmission apparente* est donc

$$(S_1 : S) = (0,0405 : 0,3480) = 0,116.$$

TRANSMISSION POUR 100 DE LUMIÈRE BLANCHE INCIDENTE.

Chlorure ferrique $\frac{1}{2}$ *normal* (28^{gr} *de fer par litre*).

	Épaisseurs l en millimètres.					Dates des expériences.
	1.	4.	10.	25.	65.	
Témoin : liquides actifs dans des cuves infiniment minces.						
Théorie	5,1	1,1	0,9	0,7	0,4	
Témoin : liquides actifs $\frac{1}{10}$ normaux dans des cuves de 1^{mm}.						
Théorie	9,6	2,2	1,7	1,4	0,8	
Expérience..	**6,4**	**5,0?**	**2,3**	**0,8**	**0,7**	16 mai 1890.
»	**10,5**	**3,6**	**2,2**	»	»	19 février 1891.
»	»	**1,7**	»	»	»	27 février 1891.
Témoin : liquides actifs $\frac{1}{2}$ normaux dans des cuves de 4^{mm}.						
Théorie	29,2	11,6	9,9	8,0	4,6	
Expérience..	**24,3**	**12,4**	»	»	»	12 juin 1888.
»	**26,8**	**13,8**	**8,9**	»	»	24 août 1888.
»	**29,0**	**15,0**	**10,0**	**4,0**	**2,9**	22 octobre 1888.
»	**24,0**	**10,5**	**6,2**	**2,9**	»	27 sept. 1889.
»	**23,3**	**15,1**	**10,2**	**5,0**	**2,2**	16 mai 1890.
»	**30,0**	**8,8**	**5,4**	»	»	9 sept. 1890.
»	**30,6**	**13,3**	»	»	»	27 février 1891.
»	**31,2**	**13,0**	»	»	»	14 mars 1891.
»	**26,8**	**11,1**	»	»	»	30 sept. 1895.

TRANSMISSIONS POUR 100 DE LUMIÈRE BLANCHE INCIDENTE.

Chlorure ferrique $\frac{1}{20}$ normal ($2^{gr},8$ *de fer par litre*).

	Épaisseurs l en millimètres.					Dates des expériences.
	1.	4.	10.	25.	65.	
Témoin : liquides actifs dans des cuves infiniment minces.						
Théorie....	25,6	11,0	5,1	1,7	0,9	
Témoin : liquides actifs $\frac{1}{10}$ normaux dans des cuves de 1^{mm}.						
Théorie....	38,7	18,4	9,6	3,3	1,8	
Expérience..	**38,1**	**21,9**	**8,7**	**3,5**	**0,7**	16 mai 1890.
»	**58,0??**	**22,7**	**12,7**	**3,1**	**0,6**	9 sept. 1890.
Témoin : liquides actifs $\frac{1}{2}$ normaux dans des cuves de 4^{mm}.						
Théorie....	72,5	49,6	29,2	14,8	10,4	
Expérience..	**77,3**	**55,0**	**37,3**	**18,6**	**6,2**	16 mai 1890.
»	**74,0**	**55,6**	**38,2**	»	»	24 février 1891.
»	»	**55,7**	»	»	»	14 mars 1891.

Les nombres théoriques obtenus concordent suffisamment avec l'expérience : on ne peut pas, sans de très grands efforts de calculs numériques, espérer beaucoup mieux avec des formules aussi sensibles que des formules exponentielles et qui changent, en réalité, avec l'état de l'atmosphère (Chap. IX).

Avec le chlorure ferrique quadrinormal (224^{gr} de fer par litre), l'expérience donne des transmissions beaucoup moindres que la théorie. Cette discordance s'explique par l'altération chimique considérable produite par la dilution : quand une dissolution quadrinormale est changée en $\frac{1}{2}$ normale, la proportion restant inaltérée est seulement de 0,37 et le liquide devient plus transparent que s'il n'y avait pas altération (*voir* ci-dessus, Chap. III, § 1, p. 455; voir *Annales de Chimie et de Physique,* nov. 1893, Chap. VII, § 2).

Absorption exercée par le chlorure ferrique sur la lumière violette (1^{gr} violet de Paris dissous dans 12^{cc} acide

acétique et amenés à 125^{cc}, qu'on prend sous 25^{mm} d'épaisseur). — Cette absorption est, d'après l'expérience, presque la même que celle de la lumière bleue.

Absorption exercée par le chlorure ferrique sur la lumière bleue. — L'absorption est alors plus grande qu'avec la lumière blanche, puisque la couleur bleue est très différente de la teinte jaune que le chlorure ferrique offre à l'œil par transmission. Les déterminations sont beaucoup plus délicates qu'avec la lumière naturelle. Néanmoins, leur ensemble est assez bien représenté par la formule suivante, exprimant les transmissions élémentaires pour le chlorure ferrique $\frac{1}{2}$ normal :

$$i = 0,002(0,986)^l + 0,033(0,40)^l + 0,075(0,10)^l + 0,89(10^{-10})^l.$$

TRANSMISSIONS POUR 100 DE LUMIÈRE BLEUE INCIDENTE.

	Épaisseurs l en millimètres.					Dates des
	1.	4.	10.	25.	65.	expériences.
Chlorure ferrique $\frac{1}{2}$ normal (28^{gr} de fer par litre).						
Témoin : liquides actifs dans des cuves infiniment minces.						
Théorie	2,3	0,3	0,2	0,1	0,1	
Témoin : liquides actifs $\frac{1}{10}$ normaux dans des cuves de 1^{mm}.						
Théorie	4,8	0,6	0,4	0,3	0,2	
Expérience..	**1,0**	**0,7**	**0**	**0**	»	14 mars 1890 (verres bleus).
»	**2,5**	**1,2**	»	»	»	15 sept. 1890 (eau céleste).
Témoin : liquides actifs $\frac{1}{2}$ normaux dans des cuves de 4^{mm}.						
Théorie	18,1	4,1	3,1	2,5	1,4	
Expérience..	**12,0**	**6,3**	**4,6**	»	»	17 sept. 1889 (verres bleus).
»	»	**6,1**	»	»	»	23 octobre 1890 (verres bleus).
»	**15,5**	?	»	»	»	15 sept. 1890 (eau céleste).

	Épaisseurs en l millimètres.					Dates des expériences.
	1.	4.	10.	35	65.	

Chlorure ferrique $\frac{1}{20}$ *normal* (2^{gr},8 *de fer par litre*).

Témoin : liquides actifs dans des cuves infiniment minces.

Théorie	18,1	5,5	2,3	0,2	0,2	

Témoin : liquides actifs $\frac{1}{10}$ normaux dans des cuves de 1^{mm}.

Théorie	26,5	11,3	4,8	0,5	0,4	
Expérience..	»	**14,6**	**3,0**	»	»	17 décembre 1890 à Perpignan (verres bleus).

Témoin : liquides actifs $\frac{1}{2}$ normaux dans des cuves de 4^{mm}.

Théorie	57,9	35,9	18,0	3,8	3,3	
Expérience..	?	**42,1**	**16,7**	**10,9**??	**3,2**	23 octobre 1890 (verres bleus).
»	**52,0**	**25,9**?	**16,7**	»	»	15 sept. 1890 (eau céleste).

Absorption exercée par le chlorure ferrique sur la lumière verte (*verres verts*). — L'absorption est alors intermédiaire entre celles des couleurs bleue et jaune. Avec un ciel très pur, dans la belle saison, on a à peu près, pour le chlorure ferrique $\frac{1}{2}$ normal :

$$i = 0{,}06(0{,}986)^l + 0{,}35(0{,}40)^l + 0{,}39(0{,}10)^l + 0{,}20(10^{-10})^l.$$

TRANSMISSIONS POUR 100 DE LUMIÈRE VERTE INCIDENTE.

Chlorure ferrique $\frac{1}{2}$ *normal* (28^{gr} *de fer par litre*).

	Épaisseurs l en millimètres.					Dates des expériences.
	0,4.	1.	4.	10.	25.	

Témoin : liquides actifs dans des cuves infiniment minces.

Théorie	45,7	23,8	6,6	5,2	4,2	

	Épaisseurs en millimètres.					Dates des expériences.
	0,4.	1.	4.	10.	25.	
Témoin : liquides actifs $\frac{1}{2}$ normaux dans des cuves de 4^{mm}.						
Théorie	66,1	42,6	19,6	16,8	13,6	
	68,7	»	»	»	»	22 octobre 1888.
Expérience..	»	**42,6**	**16,3**	**10,0**	»	3 octobre 1890.
»	»	**37,7**	**19,3**	»	»	19 sept. 1894.

Absorption exercée par le chlorure ferrique sur la lumière verte (mélange de chlorure de nickel et de chlorure ferrique de M. Crova). — Avec ce milieu absorbant, employé comme on l'a indiqué dans le Chapitre I[er], les résultats se rapprochent beaucoup plus qu'avec les verres verts de ceux de la couleur jaune et peuvent être exprimés approximativement par la formule :

$$i = 0,30(0,986)^l + 0,70(0,40)^l.$$

TRANSMISSIONS POUR 100 DE LUMIÈRE VERTE INCIDENTE.

Chlorure ferrique $\frac{1}{2}$ normal (28^{gr} *de fer par litre*).

	Épaisseurs l en millimètres.				Dates des expériences.
	0,4.	1.	4.	10.	
Témoin : liquides actifs dans des cuves infiniment minces.					
Théorie	78,3	57,6	30,1	26,1	
Témoin : liquides actifs $\frac{1}{2}$ normaux dans des cuves de 4^{mm}.					
Théorie	83,7	62,2	46,8	41,8	
Expérience..	**79,3**	**74,1?**	**51,2**	**33,2**	9 août 1893.

Absorption exercée par le chlorure ferrique sur la lumière jaune (chromate de potasse). — Avec la lumière jaune, les conditions sont presque inverses de celles de la lumière bleue : le jaune étant à peu près la couleur du chlorure ferrique, l'absorption est à peu près nulle. Mais l'action chimique des radiations jaunes étant très faible, on est obligé de la prolonger plusieurs heures,

tandis que quelques minutes suffiraient avec la lumière blanche. Il faut donc de très belles journées. L'ensemble des résultats ne s'éloigne pas trop de la formule suivante, représentant les transmissions élémentaires pour le chlorure ferrique $\frac{1}{2}$ normal :

$$i = 0,70(0,986)^l + 0,30(0,40)^l.$$

TRANSMISSION POUR 100 DE LUMIÈRE JAUNE INCIDENTE.

	Épaisseurs l en millimètres.					Dates des
	1.	4.	10.	25.	65.	expériences ([1]).
Chlorure ferrique $\frac{1}{2}$ normal (28gr *de fer par litre*).						
Témoin : liquides actifs dans des cuves infiniment minces.						
Théorie	81,0	66,9	60,8	49,2	28,0	
Témoin : liquides actifs $\frac{1}{2}$ normaux dans des cuves de 4mm.						
Théorie	88,9	79,3	74,0	58,1	33,4	
Expérience..	»	»	»	**69,0**	**36,6**	15 octobre 1889.
»	»	**81,8**	»	**60,0**	**39,8**	20 février 1891.
»	»	»	»	»	**25,0**	11 nov. 1893.
»	»	**79,2**	»	**33,2?**	**17,6?**	11 sept. 1894.
Chlorure ferrique $\frac{1}{20}$ normal (2gr,8 *de fer par litre*).						
Témoin : liquides actifs dans des cuves infiniment minces.						
Théorie	97,3	90,4	»	»	»	
Témoin : liquides actifs $\frac{1}{2}$ normaux dans des cuves de 4mm.						
Théorie	98,5	94,4	»	»	76,2	
Expérience..	**92,0**	»	»	»	**80,3**	10 octobre 1890.

On verra, dans le Chapitre IX, que les transmissions en lumière jaune, aussi bien qu'en lumière blanche, va-

([1]) Les expériences des 15 octobre 1889 et 20 février 1891 étaient faites avec un chlorure ferrique différent de ceux de 1893 et 1894 et donnant, avec la lumière blanche, des transmissions un peu plus fortes.

rient un peu suivant la situation de l'atmosphère, parce que la proportion relative des différentes radiations entre elles se trouve modifiée, et que l'on peut avoir ainsi un peu plus ou un peu moins des radiations les plus actives.

CHAPITRE IV.

RÉACTION SOUS DIFFÉRENTES ÉPAISSEURS ET AVEC DIFFÉRENTES FORMES DE VASES : PREMIERS MOMENTS DE LA RÉACTION.

Les décompositions chimiques effectuées par la lumière sous différentes épaisseurs et avec différentes formes de vases sont solidaires de la loi de l'absorption que le mélange actif coloré exerce lui-même sur les rayons qui le traversent. Cherchons à établir entre ces variables une relation géométrique.

Calcul des quantités de réactif décomposé dans des cuves rectangulaires de différentes épaisseurs. — Soit (*fig.* 1) une courbe $i = f(l)$ donnant les proportions de lumière transmises pour différentes épaisseurs l d'après les données expérimentales du Chapitre précédent : elles ont été établies pour les mélanges de chlorure ferrique et d'eau, mais elles s'appliquent aux mélanges semblables de chlorure ferrique et d'acide oxalique, puisque celui-ci est transparent (Chap. III, § I, p. 453).

Fig. 1.

Dans une couche très mince dl, le poids de réactif décomposé est proportionnel à l'intensité lumineuse : il peut donc se représenter par un petit rectangle $mm'nn'$ dont la surface est $i\,dl$. On voit ainsi que le poids total de réactif décomposé dans un rectangle d'épaisseur l, pendant un temps très court, est proportionnel *à la surface de la courbe des transmissions* $i = f(l)$. En d'autres termes, on l'obtiendra par une intégration. C'est sur cette relation très simple que s'appuie tout ce qui va suivre.

Corrections qui peuvent modifier les résultats du calcul. — On n'a ainsi qu'une première approximation pour les raisons suivantes qui, en fait, n'ont qu'une importance secondaire :

1° D'abord, pour évaluer les absorptions, on assimile, comme transparence, les mélanges de chlorure ferrique et d'acide oxalique aux mélanges semblables de chlorure ferrique et d'eau : nous avons vu, en étudiant les absorptions, qu'il en est ainsi ou à très peu près (Chap. III, § I).

2° D'autre part, outre l'absorption physique, il peut y avoir une autre absorption correspondant au travail moléculaire de décomposition que *produit* ou *excite* la lumière : il faudrait alors, au lieu de la courbe i, prendre une autre courbe, un peu au-dessous, exprimant l'absorption totale [1]. Nous reviendrons sur ce sujet dans un autre travail. Mais la différence est très minime lorsque l'absorption physique est considérable, ce qui est le cas

---

[1] On peut calculer comme il suit l'absorption correspondant au travail de décomposition chimique.

Dans l'intervalle dl la lumière a l'intensité j à l'entrée, $(j - dj)$ à la sortie. La différence vient : 1° de l'absorption physique correspondant à la perte di de l'intensité lumineuse; 2° de l'intensité lumineuse usée à produire la décomposition chimique dans l'intervalle dl; cette décomposition est d'autant plus grande que la lumière est plus intense; on peut donc l'exprimer par $kj\,dl$ en appelant k une constante. Il vient ainsi, pour la perte totale de lumière dans l'intervalle dl :

$$dj = di + kj\,dl.$$

A cette relation, il faut joindre celle qui exprime l'absorption physique exercée par le chlorure ferrique optiquement équivalent au mélange actif de chlorure ferrique et d'acide oxalique considéré; elle est de la forme

$$i = \psi(l).$$

Le problème est donc algébriquement déterminé. On peut même ainsi se rendre compte, par tâtonnements, de l'ordre de grandeur des deux absorptions, en empruntant à l'expérience la différence entre les décompositions réelle et calculée.

En fait, cette différence est très faible, quoique réelle.

Cette question a été traitée plus en détail dans une Note insérée dans les *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, 5 mars 1894.

de milieux très colorés, comme celui qui est employé ici. On va constater en effet que les décompositions observées sont à peu près égales aux décompositions calculées sans attribuer aux radiations lumineuses aucune dépense spéciale d'énergie en dehors de l'absorption physique. Cette dépense d'énergie existe cependant, suivant nous, mais elle est très faible.

3° Enfin le calcul s'applique tout d'abord au mélange actif tel qu'il existe à l'origine. Mais, peu à peu, il s'appauvrit, par la réaction même, ce qui modifie sa transparence. Seulement, si l'on connaît la loi d'absorption pour chaque dilution, on peut suivre par le calcul cette modification progressive : cette étude de la vitesse de la réaction sera traitée à part dans le Chapitre suivant.

§ I. — Expériences avec des cuves rectangulaires.

On part de la transmission du chlorure ferrique $\frac{1}{2}$ normal (Chap. III) :

$$i = na^l + n'a'^l + \ldots.$$

La décomposition du mélange optiquement équivalent de chlorure ferrique normal et d'acide oxalique normal en sera l'intégrale, soit (avec les logarithmes népériens)

$$S = \int_0^l i dl = \frac{na^l}{La} + \frac{n'a'^l}{La'} + \ldots - \frac{n}{La} - \frac{n'}{La'} - \ldots.$$

La *décomposition moyenne* pour 1^{mm} de trajet de la lumière sera le rapport

$$s = \frac{1}{l}\int_0^l i dl.$$

Il faut à ces nombres théoriques comparer les résultats numériques de l'expérience. Ils s'obtiennent en exposant au soleil des cuves rectangulaires de différentes épaisseurs, 1^{mm}, 4^{mm}, 10^{mm}, 25^{mm}, 65^{mm} et en mesurant les fractions

de décomposition. Pour n'avoir pas à tenir compte de l'intensité absolue de la lumière, on rapporte les résultats à ceux d'une même cuve (4^{mm}) prise pour unité.

Nous nous bornons ici au cas d'un ciel pur pendant la belle saison : les variations assez minimes qui peuvent résulter de la diversité d'état de l'atmosphère seront appréciées dans le Chap. IX.

Résultats des expériences pour les cuves rectangulaires avec la lumière blanche. — I. Prenons d'abord le mélange de chlorure ferrique et d'acide oxalique normaux. Il est, comme transparence, équivalent au chlorure ferrique $\frac{1}{2}$ normal, pour lequel on a (Chap. III)

$$i = 0{,}01(0{,}986)^l + 0{,}07(0{,}40)^l + 0{,}13(0{,}10)^l + 0{,}79(10^{-10})^l,$$

$$\int_0^l i\,dl = \left\{\begin{matrix} -0{,}709(0{,}986)^l - 0{,}0764(0{,}40)^l - 0{,}0564(0{,}10)^l - 0{,}0343(10^{-10})^l \\ +0{,}709 \qquad\quad +0{,}0764 \qquad\quad +0{,}0564 \qquad\quad +0{,}0343 \end{matrix}\right\}.$$

On en déduit, tous calculs faits, pour les cuves habituellement employées :

Épaisseurs des rectangles...........	1^{mm}	4^{mm}	10^{mm}	25^{mm}	65
Décomposition totale $S = \int_0^l i\,dl$	0,141	0,204	0,260	0,378	0,593
Décomposition moyenne $s = \frac{1}{l}\int_0^l i\,dl$.	0,141	0,051	0,026	0,015	0,009
Rapports au rectangle de 4^{mm}........	2,76	1	0,51	0,30	0,18

Expériences comparatives rapportées à un rectangle de 4^{mm} pour des mélanges de liquides actifs normaux.

Épaisseurs des cuves rectangulaires. 1^{mm}	10^{mm}	25^{mm}	65^{mm}	État atmosphérique (transmission apparente J_4 par 4^{mm} de chlorure $\frac{1}{2}$ normal.)	Dates des expériences.
Rapports calculés.					La transmission apparente de 4^{mm} de chlorure ferrique $\frac{1}{2}$ normal est appréciée ici en prenant pour témoin 4^{mm} d'épaisseur du mélange de liquides actifs $\frac{1}{2}$ normaux.
2,76	0,51	0,30	0,18	0,12	
Rapports observés.					
3,03	»	»	»	»	6 juin 1889 : beau soleil.
3,00	»	»	»	»	11 juin 1889 : beau soleil.

Rapports observés.				État atmosphérique (transmission apparente J_4.)	Date des expériences.
2,92	»	»	»	»	12 juin 1889.
2,68	»	»	»	»	25 juin 1889 : ciel blanc.
2,58	»	»	»	»	26 septembre 1889. : très beau ciel.
2,96	»	»	»	»	29 octobre 1889 : ciel pur.
2,62	0,56	0,26	0,15	»	20 février 1890 : ciel nébuleux.
2,64	»	»	»	0,15	29 mars 1890 } très beau temps.
2,81	»	»	»	0,15	16 mai 1890 } très beau temps.
2,81	»	»	»	»	25 juin 1890 : beau temps.
2,96	»	»	»	0,10	9 sept. 1890 : beau temps.
2,93	»	»	»	»	13 sept. 1890 : beau temps.
2,75	»	»	»	»	14 septembre 1890 : admirable temps.
2,75	»	»	»	»	11 oct. 1890 : ciel assez blanc.
2,81	0,56	0,33	0,15	0,15	18 février 1891 : brume.
3,06	»	»	»	»	20 fév. 1891 } temps superbe.
2,77	»	»	»	0,16	26 fév. 1891 } temps superbe.
3,01	»	»	»	»	27 février 1891 : nébulosité générale.
2,75	»	»	»	»	28 février 1891.
2,63	0,53	»	»	0,09	5 mars 1891 : très beau temps.
2,97	»	»	»	0,13	14 mars 1891 : ciel blanc.
2,70	»	»	»	0,16	18 mars 1891 } beau temps; ciel blanchâtre.
2,89	»	0,24?	»	0,14	8 avril 1892 } beau temps; ciel blanchâtre.
2,85	»	»	»	0,16	11 avril 1892 } beau temps; ciel blanchâtre.
2,51	»	»	»	0,16	28 juin 1892 : temps admirable.
2,74	»	»	»	0,16	11 juill. 1892 : beau temps.
2,80	»	»	»	0,17	16 août 1892, à Rieder-Alp (Suisse), près le glacier d'Aletsch, à 1900^m d'altitude : beau temps.
2,61	»	»	»	0,11	30 août 1895, à Arolla (Suisse), près le col Collon, à 2000^m d'altitude : très beau temps.

La durée de ces expériences, pour les cuves de 1^{mm} et 4^{mm} a varié en général de 5 à 16 minutes, suivant l'intensité de la lumière. La correction à faire pour l'altération de transparence du réactif (Chap. V, § IV) serait insignifiante.

II. Avec le mélange des liquides $\frac{1}{4}$ normaux, qui a même transparence que le chlorure $\frac{1}{8}$ normal, on a

$$i = 0{,}01(0{,}9965)^l + 0{,}07(0{,}7953)^l + 0{,}13(0{,}5624)^l + 0{,}79(0{,}00316)^l.$$

Épaisseurs des rectangles.......	1mm	4mm	10mm	25mm	40mm	65mm
Décomposition totale $\int_0^l idl$....	0,308	0,563	0,736	0,907	1,041	1,250
Décomposition moyenne $\frac{1}{l}\int_0^l idl$	0,308	0,141	0,074	0,036	0,026	0,019
Rapports au rectangle de 4mm...	2,19	1	0,52	0,26	0,19	0,14

Mélanges de liquides actifs $\frac{1}{4}$ normaux.
Expériences comparatives rapportées à un rectangle de 4mm.

Épaisseurs des cuves en millimètres.					
1mm	10mm	25mm	40mm	65mm	
Rapports calculés.					
2,19	0,52	0,26	0,19	0,14	
Rapports observés.					
2,19	**0,55**	**0,34**	**0,29?**	»	18 octobre 1891.
2,33	**0,59**	»	**0,23**	»	27 octobre 1891.

III. Avec le mélange des liquides $\frac{1}{10}$ normaux qui a même transparence que le chlorure $\frac{1}{20}$ normal, on a

$$i = 0{,}01(0{,}9986)^l + 0{,}07(0{,}9125)^l + 0{,}13(0{,}7944)^l + 0{,}79(0{,}1)^l.$$

Épaisseur des rectangles.............	1mm	4mm	10mm	25mm	65mm
Décomposition totale $\int_0^l idl$.........	0,502	0,957	1,408	1,840	2,28
Décomposition moyenne $\frac{1}{l}\int_0^l idl$....	0,502	0,239	0,141	0,074	0,035
Rapports à la cuve de 4mm...........	2,10	1	0,57	0,31	0,15

Mélanges de liquides actifs $\frac{1}{10}$ normaux.
Expériences comparatives rapportées à un rectangle de 4mm.

Épaisseurs des cuves.			
1mm	10mm	25mm	65mm
Rapports calculés.			
2,10	0,57	0,31	0,15

Rapports observés.				
2,37	»	»	»	1er juin 1890, très beau temps.
1,99?	**0,59**	**0,33**	**0,15**	13 septembre 1890, beau temps.
2,07	»	»	»	14 septembre 1890, très beau temps.

Pour ces dissolutions beaucoup plus diluées, la sensibilité des mesures est moindre : d'où une incertitude plus grande.

Résultats des expériences pour les cuves rectangulaires avec la lumière bleue. — Considérons seulement le mélange de chlorure ferrique et d'acide oxalique normaux, équivalent, comme transparence, au chlorure ferrique $\frac{1}{2}$ normal, pour lequel on a (Chap. III)

$$i = 0,002(0,986)^l + 0,033(0,40)^l + 0,075(0,10)^l + 0,89(10^{-10})^l.$$

Épaisseur des rectangles.............	1^{mm}	4^{mm}	10^{mm}	25^{mm}	65^{mm}
Décomposition totale $\int_0^l idl$.........	0,092	0,114	0,126	0,149	0,192
Décomposition moyenne $\frac{1}{l}\int_0^l idl$....	0,092	0,029	0,013	0,006	0,003
Rapports à la cuve de 4^{mm}...........	3,21	1	0,44	0,21	0,10

Mélanges de liquides actifs normaux en lumière bleue. Expériences comparatives rapportées à un rectangle de 4^{mm}.

Épaisseur des cuves.				
1^{mm}	10^{mm}	25^{mm}	65^{mm}	
Rapports calculés.				
3,21	0,44	0,21	0,10	
Rapports observés.				
3,32	»	»	»	20 octobre 1888 : eau céleste.
3,44	»	»	»	12 octobre 1890 : eau céleste.

Résultats des expériences pour les cuves rectangulaires avec la lumière verte (verres verts). — Considérons seulement le mélange de chlorure ferrique et d'acide oxalique normaux équivalent, comme transparence, au chlorure ferrique demi-normal, pour lequel on a (Chap. III)

$$i = 0,06(0,986)^l + 0,35(0,40)^l + 0,39(0,10)^l + 0,20(10^{-10})^l.$$

Épaisseurs des rectangles.........	1^{mm}	4^{mm}	10^{mm}
Décomposition totale $\int_0^l idl$.....	0,450	0,784	1,117
Décomposition moyenne $\frac{1}{l}\int_0^l idl$.	0,450	0,196	0,112
Rapports à la cuve de 4^{mm}.........	2,30	1	0,57

Mélanges de liquides actifs normaux en lumière verte.
Expériences comparatives rapportées à un rectangle de 4^{mm}.

Épaisseurs des cuves		
1^{mm}	10^{mm}	
Rapports calculés.		
2,30	0,57	
Rapports observés.		
2,16	0,55	28 septembre 1890.
2,40	»	25 septembre 1891.

Résultats des expériences pour les cuves rectangulaires en lumière jaune. — Considérons seulement le mélange de chlorure ferrique et d'acide oxalique normaux, équivalent, comme transparence, au chlorure demi-normal :

$$i = 0,70(0,986)^l + 0,30\,(0,40)^l.$$

Épaisseurs des rectangles........	1^{mm}	4^{mm}	10^{mm}	25^{mm}	40^{mm}	6
Décomp^{on} totale $\int_0^l idl$.........	0,891	3,048	6,828	15,064	21,713	30
Décomp^{on} moyenne $\frac{1}{l}\int_0^l idl$.....	0,891	0,762	0,683	0,602	0,543	0
Rapports à la cuve de 4^{mm}.......	1,17	1	0,90	0,79	0,71	0

Mélanges de liquides actifs normaux en lumière jaune.
Expériences comparatives rapportées à un rectangle de 4^{mm}

Épaisseurs des cuves.				
1^{mm}	10^{mm}	25^{mm}	40^{mm}	65^{mm}
Rapports calculés.				
1,17	0,90	0,79	0,71	0,61

Rapports observés.					
1,12	»	»	«	»	13 oct. 1890 de 11ʰ.22ᵐ à 12ʰ.52ᵐ.
1,17	»	»	»	»	22 oct. 1890 de 10.38 à 12.50.
1,10	»	»	»	»	12 nov. 1890 de 11.52 à 1.47.
1,16	»	»	»	»	23 déc. 1890 de 10.47 à 2.04 à Perpignan.
1,15	»	»	»	»	29 mars 1894 de 12.13 à 3.13.

Limites extrêmes des fractions de décomposition pour les rectangles suivant les radiations. — Ces expériences sur les radiations bleue et jaune nous montrent deux types très différents de l'action chimique de la lumière. Le jaune est la couleur du mélange de chlorure ferrique et d'acide oxalique employé comme réactif; l'absorption y est presque nulle; les décompositions sont donc presque égales dans les couches successives traversées par la lumière; le rapport entre les décompositions moyennes est donc très rapproché de 1. Avec le bleu, au contraire, l'absorption se fait dès les premières couches, qui sont décomposées seules, mais très énergiquement; dès lors, si de 1^{mm} on passe à 4^{mm}, l'épaisseur ajoutée n'accroîtra presque en rien la décomposition totale; donc le rapport des décompositions *moyennes*, en passant de l'épaisseur 4 à l'épaisseur 1, se rapprochera de 4.

Nous avons trouvé, en effet, pour le rapport des décompositions moyennes dans les cuves de 1^{mm} et 4^{mm} :

Mélange de liquides normaux.	Lumière jaune.........	1,17
	» blanche.......	2,8
	» bleue.........	3,2

Ce même raisonnement donne, avec les cuves habituellement employées, les limites extrêmes suivantes pour les rapports des fractions de décomposition [1] :

---

[1] Nous prenons partout la cuve de 4^{mm} comme terme de comparaison parce que son épaisseur intérieure peut se mesurer plus exactement que pour celle de 1^{mm}.

Cuve rectangulaire de	1mm.....	4 : 1 = 4
»	4	1
»	10	4 : 10 = 0,40
»	25	4 : 25 = 0,16
»	40	4 : 40 = 0,10
»	65	4 : 65 = 0,06

En revanche, la décomposition est beaucoup plus lente dans la lumière jaune que dans la lumière bleue; nous reviendrons sur ce sujet dans le Chapitre X.

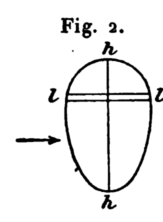
§ II. — Expériences avec des vases de formes quelconques.

Quand le vase où se fait la réaction n'est plus rectangulaire, le calcul devient plus compliqué, parce qu'il faut le décomposer en rectangles infiniment petits, c'est-à-dire prendre une intégrale double.

Avec une cuve rectangulaire qui présente à la lumière une surface d'insolation égale à l'unité, et qui a une épaisseur l, nous avons trouvé, pour la quantité de matière transformée pendant le temps considéré,

$$S = \int_0^l i\,dl.$$

Fig. 2.



Dans le cas d'un vase quelconque, décomposons la section en tranches rectangulaires parallèles aux rayons lumineux et de largeur dh. La quantité de matière transformée est pour chaque tranche $dh\int_0^l i\,dl$ et pour le vase tout entier :

$$\int_0^h dh \int_0^l i\,dl.$$

Pratiquement, le calcul se fait en décomposant la section en tranches parallèles suffisamment minces : pour chacune, la décomposition correspondante s'obtient par les formules du § I (p. 469), qu'on traduit en courbes.

Résultats des expériences pour des tubes circulaires avec la lumière blanche. — Les tubes habituellement employés avaient 6^{mm}, 14^{mm} et 27^{mm} de diamètre intérieur; ils étaient inclinés de manière à être perpendiculaires aux rayons du soleil. La décomposition était mesurée avec le permanganate de potasse.

Voici un spécimen du calcul pour un tube de 6^{mm} avec le chlorure ferrique $\frac{1}{2}$ normal :

Valeurs de Δh	$0^{mm},2$	0,2	0,2	0,2	0,2	0,5	0,5	0,5	0,5
Valeurs de l correspondantes	$1^{mm},08$	2,58	3,3	3,8	4,3	4,8	5,4	5,8	6,0
Décompositions S correspondantes (calculées avec les formules du § I)	0,14	0,18	0,19	0,20	0,21	0,21	0,22	0,22	0,22

qui, multipliées respectivement par les valeurs correspondantes de Δh, donnent pour le demi-cercle un total de 0,623

Soit, pour le cercle entier 1,246

D'où, décomposition moy. pour 1^{mmq}, la surface du cercle de 6^{mm} étant $28^{mm},27$

$$(1,246 : 28,27) = 0,0441.$$

Avec les mélanges de chlorure ferrique et d'acide oxalique normaux et $\frac{1}{2}$ normaux, ce calcul donne :

	Diamètres des cercles	6^{mm}	14^{mm}	27^{mm}
Liquides normaux.	Décomposition moyenne	0,044	0,024	0,0164
	Rapports au cercle de 14^{mm}	1,83	1	0,68
Liquides $\frac{1}{2}$ normaux.	Décomposition moyenne pour 1^{mmq}	0,0743	0,0396	0,0249
	Rapports au cercle de 14^{mm}	1,88	1	0,63

		Diamètres des tubes. 6^{mm}	14^{mm}	27^{mm}	
Mélange de liquides normaux.	Rapports calculés.	1,83	1	0,68	
	Rapports observés.	**1,92**	1	**0,83**	3 août 1887 de 4^h15^m à 4^h30^m.
		1,85	1	**0,67**	22 oct. 1887 de 11^h30^m à 11^h55^m.
Mélange de liquides $\frac{1}{2}$ normaux.	Rapports calculés.	1,88	1	0,63	
	Rapports observés.	**1,95**	1	**0,75**	3 août 1887 de 4^h15^m à 4^h30^m.

Résultats des expériences pour des tubes elliptiques avec la lumière blanche. — Les expériences précédentes ont été répétées avec les mêmes tubes circulaires placés verticalement. Cette disposition revient à celle de tubes elliptiques qui seraient placés normalement aux rayons du soleil, le grand axe étant dans la direction des rayons.

Le calcul a été fait pour le mélange de liquides normaux pour des ellipses où le rapport des deux axes est 2,4; c'est à peu près la limite de l'ellipticité correspondant aux conditions expérimentales (2,33 au solstice d'été à Paris); les résultats intermédiaires entre cette ellipse et le cercle peuvent s'obtenir par interpolation.

Liquides normaux.	Petits axes des ellipses..	6^{mm}	14^{mm}	27^{mm}
	Décomposition moyenne.	0,0238	0,0145	0,0098
	Rapport à l'ellipse de 14^{mm}.	1,64	1	0,68

Diamètres des tubes. 6^{mm}	14^{mm}	27^{mm}	Excentricités d'après la hauteur du Soleil.	
Rapports calculés pour l'excentricité 2,4.				
1,64	1	0,68		
Rapports observés.				
1,80	1	0,52	1,35	29 août 1886 de 1^h43^m à 2^h43^m.
1,86	1	0,66	1,25	30 sept. 1886 de 12^h22^m à 1^h14^m.

Mesures : le 29 août, par le gaz dégagé; le 30 septembre, par le permanganate.

L'écart entre la théorie et l'expérience est plus grand pour les tubes que pour les cuves rectangulaires. Avec les tubes, on a l'influence perturbatrice des réflexions de la lumière sur les surfaces intérieures de séparation entre le verre et le liquide.

CHAPITRE V.

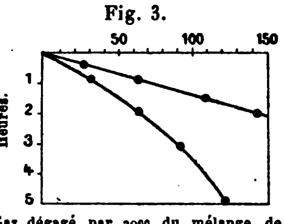
MARCHE PROGRESSIVE DE LA RÉACTION SOUS DIFFÉRENTES ÉPAISSEURS ET AVEC DIFFÉRENTES FORMES DE VASES.

Au lieu de nous restreindre aux premiers moments de la réaction, considérons sa marche progressive.

Différence entre les réactions déterminées par la chaleur et par la lumière. — L'expérience montre tout de suite (graphique ci-contre) qu'avec la lumière la vitesse de la réaction reste presque constante, tandis qu'avec la chaleur elle se ralentit rapidement.

Cette différence vient de ce que, avec la chaleur, la vitesse de décomposition varie seulement par suite de la diminution de la teneur en matière décomposable. Avec la lumière, elle varie, en outre, par suite du changement de transparence qui en résulte, car le chlorure ferrique, coloré, se change en chlorure ferreux presque incolore. Ces deux causes agissent en sens inverse.

Fig. 3.



Gaz dégagé par 20^{cc} du mélange de liquides normaux : 1° par la chaleur, à 100°, dans l'obscurité; 2° par la lumière (tube de 14^{mm}, 23 septembre 1893).

Si ce changement physique de transparence n'avait pas lieu, la décomposition dy dans le temps dt serait, de même qu'avec la chaleur seule, proportionnelle au poids $(p-y)$ de matière décomposable existant actuellement, et à l'intensité moyenne s de la lumière dans le vase considéré, soit en appelant K une constante :

$$\frac{dy}{dt} = \mathrm{K}s(p-y). \tag{1}$$

Méthode pour calculer la marche progressive de la réaction. — Pour évaluer le changement incessant de transparence, représentons graphiquement les valeurs de l'intensité moyenne s ou $\frac{1}{l}\int_0^l i\,dl$ de la lumière, toutes connues d'après nos formules d'absorption pour les différentes dilutions de notre réactif $s = \varphi(p)$. Cette dilution est définie par le poids p décomposable dans 1^{lit}.

A mesure que, par les progrès de la réaction, p se change en $(p-y)$, il faut, dans l'équation (1) de tout à

(1) Dans ce raisonnement, on suppose implicitement que le chlorure

l'heure, prendre pour s une valeur nouvelle. En pratique, on peut, dans un certain intervalle, remplacer la courbe $s = \varphi(p)$ par un *arc d'hyperbole* (¹) tel que

$$\frac{A}{B + (p - y)}.$$

Cette valeur, reportée dans l'équation (1), donne

$$\frac{dy}{dt} = K(p - y)\frac{A}{B + (p - y)}.$$

Cette équation s'intègre en la décomposant en fractions rationnelles et donne, avec les logarithmes vulgaires :

$$(2) \qquad KAt = \left(\frac{y}{p}\right)p - \frac{B}{0,434}\log\left(1 - \frac{y}{p}\right).$$

Comme tout est comparatif et que l'intensité absolue de la lumière est inconnue, on se donne la durée t de l'une des observations et *l'on peut alors calculer toutes les autres*. La constante K indique l'intensité actuelle de la lumière incidente (*voir* Chap. X).

Avec une cuve infiniment mince, tout se réduit comme pour la chaleur à

$$\frac{dy}{dt} = K(p - y),$$

$$Kt = -\frac{1}{0,434}\log\left(1 - \frac{y}{p}\right).$$

Pour ce cas limite, on aurait

$\left(\frac{y}{p}\right)$ ...	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
Kt ...	0,11	0,22	0,36	0,51	0,69	0,92	1,03	1,61	2,30

---

ferreux formé dans la réaction a la même transparence que l'eau : des expériences directes montrent que la différence est très minime tant que la décomposition n'est pas trop avancée.

(¹) Ce calcul approché, suffisant en pratique, suppose seulement deux quantités A et B variables avec la qualité de la lumière, au lieu de trois, dans la formule d'absorption (Chap. III et IX), qui est

$$i = n(0,96)^l + n'(0,4)^l + n''(0,1)^l + (1 - n - n' - n'')(10^{-10})^l.$$

Dans ce qui suit, on a pris la minute pour unité de temps : si l'on prenait l'heure comme dans les expériences avec la chaleur seule, la constante K serait modifiée dans le rapport de 1 à 60.

Nous allons soumettre ces considérations au contrôle de l'expérience. Il faut choisir de très belles journées, où l'état du ciel reste bien constant, de préférence en dehors de Paris. Les différences entre l'expérience et la théorie sont assez petites pour être à peine sensibles sur des représentations graphiques.

§ I. — EXPÉRIENCES AVEC DES CUVES RECTANGULAIRES TRAVERSÉES PAR LA LUMIÈRE BLANCHE.

Mélange de liquides actifs normaux. — Ce mélange étant, comme transparence, équivalent au chlorure ferrique $\frac{1}{2}$ normal (28^{gr} de fer par litre), on a (Chap. III) :

$$i_{28} = 0,010(0,986)^l + 0,070(0,40)^l + 0,13(0,10)^l + 0,79(10^{-10})^l.$$

Lorsque la moitié de la masse est décomposée, la transparence est celle du chlorure ferrique $\frac{1}{4}$ normal (14^{gr} de fer par litre) ; en remplaçant l par $\frac{1}{2}\lambda$, on a

$$i_{14} = 0,010(0,993)^\lambda + 0,07(0,6325)^\lambda + 0,13(0,316)^\lambda + 0,79(10^{-5})^\lambda$$

I. Avec un rectangle de 1^{mm}, on a pour $l = 1$ et $\lambda = 1$,

$$s_{28} = 0,141, \qquad s_{14} = 0,212.$$

L'hyperbole passant par ces deux points de la courbe $s = \varphi(p)$ est

$$s = \frac{5,895}{13,806 + p}.$$

Fig. 4.

s
0,212
0,141
0
14
28
p

Cette valeur, portée dans la formule générale (2) de la page précédente, donne

$$Kt = 5,396\left[0,880\frac{y}{p} - \log\left(1 - \frac{y}{p}\right)\right],$$

d'où la table de concordance ci-dessous qui permet, en prenant pour donnée une valeur de t, de calculer proportionnellement toutes les autres :

$\left(\frac{y}{p}\right)=$	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
$Kt=$	0,73	1,47	2,26	3,10	4,00	5,00	6,15	7,57	9,67

26 septembre 1889, de $10^h 51^m$ à $11^h 21^m$, à Tonnerre.

Très beau ciel bleu. Aucun nuage. État atmosphérique bien constant. Rectangle de 1^{mm}. Dosages avec le permanganate.

$\left(\frac{y}{p}\right)$.	Expérience.	Théorie.	
	min.	min.	
0,452	$t =$ **12,0**	$t =$ 10,6	
0,744	**20,0**	20,0 donnée	d'où $K = 0,337$.
0,935	**30,0**	32,1	

16 juin 1890, de $1^h 24^m$ à $1^h 46^m$, à Paris.

Beau temps. Rectangle de 1^{mm}. Dosages avec le permanganate.

$\left(\frac{y}{p}\right)$.	Expérience.	Théorie.	
	min.	min.	
0,184	$t =$ **7,0**	$t =$ 6,0	
0,403	**14,0**	14,0 donnée	d'où $K = 0,223$.
0,561	**22,0**	20,7	

Fig. 5.

II. Avec un rectangle de 4^{mm}, on a de même (¹) :

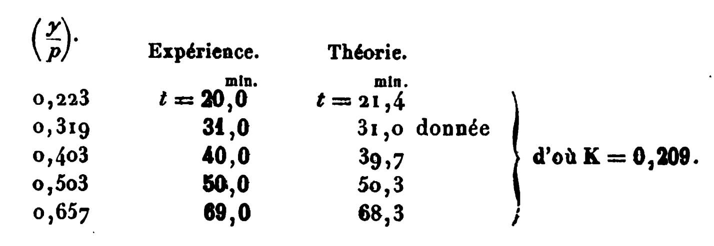
$$Kt = 7,779\left[2,087\frac{y}{p} - \log\left(1 - \frac{y}{p}\right)\right],$$

(¹) Des valeurs assez différentes figurent dans les *Comptes rendus de l'Académie des Sciences* du 4 mai 1891, par suite d'une erreur de calcul, mais les résultats définitifs restent sensiblement les mêmes.

$\left(\frac{y}{p}\right) =$	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7
$Kt =$	1,98	4,00	6,08	8,21	10,46	12,83	15,40

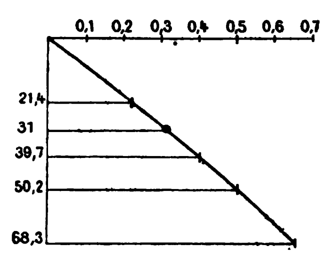
16 juin 1890, de $1^h 24$ à $1^h 33$, à Paris,

Beau temps. Rectangle de 4^{mm}. Dosages avec le permanganate.



$\left(\frac{y}{p}\right)$.	Expérience.	Théorie.	
	min.	min.	
0,223	$t =$ **20,0**	$t =$ 21,4	
0,319	**31,0**	31,0 donnée	
0,403	**40,0**	39,7	d'où K = **0,209**.
0,503	**50,0**	50,3	
0,657	**69,0**	68,3	

Fig. 6.



26 septembre 1889, à Tonnerre.

Très beau ciel bleu ; aucun nuage ; état atmosphérique bien constant. Rectangle de 4^{mm}. Dosages avec le permanganate.

$\left(\frac{y}{p}\right)$.	Expérience.	Théorie.	
	Première expérience de $10^h 51^m$ à $11^h 23^m,5$.		
	min.	min.	
0,194	$t =$ **13,0**	$t =$ 13,6	
0,301	**21,5**	21,5 donnée	d'où K = **0,284**.
0,434	**32,5**	31,6	
	Deuxième expérience de $2^h 33^m$ à $2^h 50^m$.		
	min.	min.	
0,154	$t =$ **8,5**	$t =$ 9,9	
0,282	**18,5**	18,5 donnée	d'où K = **0,313**
0,351	**25,5**	22,9	

III. Pour les rectangles de 14^{mm}, des cuves munies de garnitures métalliques tubulées permettaient de recueillir le gaz dégagé. On a, tous calculs faits,

$$Kt = 29,924 \left[1,157 \frac{y}{p} - \log\left(1 - \frac{y}{p}\right)\right],$$

$\left(\frac{y}{p}\right)$.....	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5
Kt......	4,83	9,29	15,02	20,49	26,32

23 octobre 1887, de $11^h 50^m$ à $1^h 54^m$, à Paris :

Très beau temps : aucun nuage ; légère brume générale. Rectangle de 14^{mm}. Mesure du gaz dégagé par 125^{cc} de liquide, d'où volume total susceptible d'être dégagé à $15° = 1468^{cc}$.

Gaz dégagé.	$\left(\frac{y}{p}\right)$.		Expérience.		Théorie.		
cc			min.		min.		
125	0,085	$t =$	**31**	$t \doteq$	29,5		
156	0,106		**37**		36,9		
203	0,138		**47**		48,4		
258	0,176		**62**		62,0	donnée	d'où $K = 0,139$.
341	0,232		**83**		82,4		
383	0,261		**93,5**		93,3		
422	0,287		**103,5**		103,1		
488	0,332		**124**		120,4		

Fig. 7.

0,1 0,2 0,3 0,4

29,5
36,9
48,4
62
82,4
93,3
103,1
120,4

14 septembre 1886, de $10^h 15^m$ à $10^h 57^m$, à Paris.

Ciel sans aucun nuage; légère nébulosité générale. Rectangle de 14^{mm}. Mesure du gaz dégagé par 125^{cc} de liquide, d'où volume total susceptible d'être dégagé à $15° = 1468^{cc}$.

Gaz dégagé.	$\left(\frac{y}{p}\right)$.	Expérience.	Théorie.	
cc		min.	min.	
27,5	0,019	$t =$ 6,5	$t =$ 4,8	d'où K = **0,187**.
104,5	0,071	20,0	18,3	
202,0	0,137	36,0	35,6	
236,0	0,161	42,0	42,0 donnée	

28 octobre 1891, de $1^h 08^m$ à $1^h 47^m$, à Paris.

Ciel sans aucun nuage; très clair; vent assez fort. Rectangle de 14^{mm}. Dosage par le permanganate : prises d'essai de 5^{cc}.

$\left(\frac{y}{p}\right)$.	Expérience.	Théorie.	
	min	min	
0,019	$t =$ 8,0	$t =$ 7,0	d'où K = **0,129**.
0,050	20,0	18,6	
0,122	46,0	46,0 donnée	

Mélange de liquides actifs $\frac{1}{2}$ normaux (¹). — Ce mélange équivaut, comme transparence, au chlorure ferrique $\frac{1}{4}$ normal (14^{gr} de fer par litre). On compare la transmission à celle qui a lieu lorsque la moitié de la masse est décomposée (chlorure $\frac{1}{8}$ normal). Voici les résultats.

I. Pour les rectangles de 4^{mm}, on a

$$Kt = 6,199\left[1,420\frac{y}{p} - \log\left(1 - \frac{y}{p}\right)\right],$$

$\left(\frac{y}{p}\right)$....	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8
Kt......	1,17	2,36	3,60	4,90	6,27	7,75	9,41	11,38

26 septembre 1889, de $10^h 51^m$ à $11^h 25$, à Tonnerre :

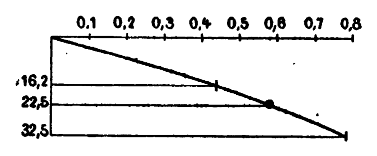
Très beau temps : aucun nuage; fond du ciel bleu; air frais; état atmosphérique bien constant. Rectangle de 4^{mm}. Dosages avec le permanganate de potasse.

(¹) La valeur de K trouvée par l'expérience ne peut pas être égale à celle du mélange de liquides normaux à cause de l'influence chimique de la dilution qui sera définie plus loin (Chap. 6 et 10).



$\left(\frac{y}{p}\right)$.	Expérience.	Théorie.		
	min.	min.		
0,439	$t =$ **14**	$t =$ 16,2		d'où K = **0,336**.
0,587	**22,5**	22,5	donnée	
0,779	**34,0**	32,5		

Fig. 8.



II. Pour les rectangles de 14^mm, on a

$$Kt = 11,024\left[2,314\frac{y}{p} - \log\left(1-\frac{y}{p}\right)\right],$$

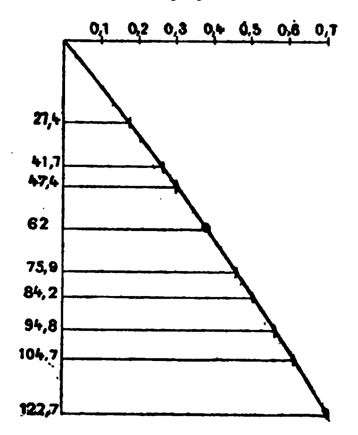
$\left(\frac{y}{p}\right)$.....	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7
Kt.......	3,06	6,17	9,36	12,65	16,07	19,69	23,62

23 octobre 1887, de 11^{h}50^m à 1^{h}54^m, à Paris.

Très beau temps, aucun nuage; soleil net, quoique avec une légère brume générale. Rectangle de 14^{mm}. Mesure du gaz dégagé par 125^{cc} du mélange de liquides $\frac{1}{2}$ normaux, d'où volume total susceptible d'être dégagé à 15° = 734^{cc}.

Gaz dégagé.	$\left(\frac{y}{p}\right)$.	Expérience.	Théorie.		
cc		min.	min.		
124	0,169	$t =$ **31**	$t =$ 27,4		d'où K = **0,190**.
187	0,255	**42**	41,7		
214	0,291	**47**	47,7		
275	0,374	**62**	62,0	donnée	
332	0,452	**75**	75,9		
366	0,498	**83**	84,2		
407	0,554	**93,5**	94,8		
444	0,605	**103,5**	104,7		
508	0,692	**124**	122,7		

Fig. 9.



Mélanges de liquides actifs $\frac{1}{16}$ normaux. — Ce mélange équivaut, comme transparence, au chlorure ferrique $\frac{1}{20}$ normal (2^{gr},8 de fer par litre). On compare la transmission à celle qui a lieu lorsqu'il n'y a plus que les 0,4 de liquides actifs subsistants (chlorure $\frac{1}{50}$ normal). Les expériences ont été bornées aux cuves rectangulaires de 4^{mm}. Le calcul donne :

$$Kt = 3,707\left[0,690\frac{y}{p} - \log\left(1 - \frac{p}{y}\right)\right],$$

$\left(\frac{y}{p}\right) =$	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6
$Kt =$	0,426	0,871	1,342	1,846	2,395	3,010

26 février 1891, de $1^h 02^m$ à $1^h 18^m$, à Paris.

Très beau temps, sans aucun nuage; température de l'air à l'ombre 16°,5. Rectangle de 4^{mm}. Dosage avec le permanganate.

$\left(\frac{y}{p}\right)$.	Expérience.	Théorie.	
	min.	min.	
0,134	$t =$ 5,0	$t =$ 5,0	d'où K = 0,116
0,210	8,0	7,9	
0,325	13,0	12,7	
0,401	16,0	16,0 donnée	

§ II. — Expériences avec des tubes circulaires traversés par la lumière blanche.

La méthode que nous venons d'employer pour les rectangles s'applique sans difficulté aux cercles : en effet, nous avons obtenu précédemment (Chap. IV, § II) l'intensité lumineuse moyenne par millimètre carré pour des chlorures ferriques différemment dilués, et, par conséquent, pour des mélanges actifs optiquement équivalents.

Mélanges de liquides actifs normaux. — Avec les cercles de 14^{mm} de diamètre, on a trouvé (Chap. IV, § II, p. 477), pour les intensités lumineuses moyennes avec les chlorures $\frac{1}{2}$ et $\frac{1}{4}$ normaux (28^{gr} et 14^{gr} de fer par litre), 0,0242 et 0,0396. On a ainsi successivement, tous calculs faits,

$$s = \frac{0,871}{8,000 + p},$$

$$Kt = 21,157\left[1,159\frac{y}{p} - \log\left(1 - \frac{y}{p}\right)\right],$$

$\left(\frac{y}{p}\right) =$	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8
$Kt =$	4,19	8,85	12,93	17,56	22.43	27,72	33,64	40,50

21 août 1886, de $1^h 44^m$ à $3^h 20^m$, à la Neuville-en-Hez (Oise).

Beau ciel, sans nuage, un peu nébuleux. Tube de 14^{mm}. Mesure du gaz dégagé par 20^{cc} du mélange de liquides normaux, d'où volume total de gaz susceptible d'être dégagé à $25° = 243^{cc}$.

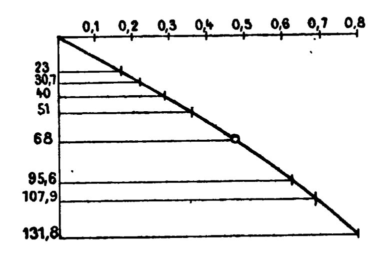
Gaz dégagé.	$\left(\frac{y}{p}\right)$.		Expérience.		Théorie.		
cc			min.		min.		
26,5	0,109	$t =$	**17**	$t =$	14,0		d'où $K =$ **0,327**.
61	0,251		**32**		32,8		
96	0,395		**52**		52,9		
119	0,490		**67**		67,0	donnée	
158	0,650		**95**		93,2		

31 août 1886, de $12^h 57^m$ à $2^h 59^m$, à la Neuville-en-Hez (Oise).

Ciel très pur : l'une des plus belles journées et la plus chaude de l'année (à Saint-Maur, près Paris, température maxima l'après-midi = 33°,5). Tube de 14^{mm}. Mesure du gaz dégagé par 40^{cc} du mélange de liquides normaux, d'où volume total de gaz susceptible d'être dégagé à 25° = 486^{cc}.

Gaz dégagé.	$\left(\frac{y}{p}\right)$.	Expérience.	Théorie.		
cc		min.	min.		
79,5	0,164	$t =$ 25	$t =$ 23,0		d'où K = 0,301.
102,5	0,211	33	30,7		
136,5	0,281	43	40,0		
172	0,354	53	51,0		
224	0,461	68	68,0	donnée	
302	0,621	94	95,6		
332	0,683	104	107,9		
384	0,790	122	131,9		

Fig. 10.



23 septembre 1883, de $11^h 02^m$ à $12^h 51^m$ à la Neuville-en-Hez (Oise).

Très beau temps. Tube de 15^{mm}. Mesure du gaz dégagé par 20^{cc} du mélange de liquides normaux ; d'où volume total susceptible d'être dégagé à 20° = 239^{cc}.

Gaz dégagé.	$\left(\frac{y}{p}\right)$.	Expérience.	Théorie.	
cc		min.	min.	
26,0	0,109	$t =$ **24,0**	$t =$ 18,7	d'où K = **0,244**.
63,0	0,264	**48,0**	46,4	
82,0	0,344	**60,0**	61,0	
110,0	0,460	**84,0**	84,0 donnée	
120,0	0,502	**91,0**	92,3	
139,0	0,582	**109,0**	109,4	

3 juillet 1886, de $2^h 50^m$ à $4^h 03^m$ à la Neuville-en-Hez (Oise).

Ciel magnifique, sans aucun nuage. Tube de 14^{mm}. Mesure du gaz dégagé par 20^{cc} du mélange de liquides normaux, d'où volume total de gaz susceptible d'être dégagé = 243^{cc}.

Gaz dégagé.	$\left(\frac{y}{p}\right)$.	Expérience.	Théorie.	
cc		min.	min.	
19,4	0,080	$t =$ **12,0**	$t =$ 12,2	d'où K = **0,272**.
41,6	0,171	**25,5**	26,6	
62,0	0,255	**39,5**	40,0	
83,1	0,342	**54,5**	54,5 donnée	
103,0	0,424	**73,0**	68,8	

25 octobre 1884, de $1^h 15^m$ à $3^h 22^m$, à la Neuville-en-Hez (Oise).

Très belle journée; aucun nuage. Tube de 14^{mm}. Mesure du gaz dégagé par 20^{cc} du mélange de liquides normaux, d'où volume total de gaz susceptible d'être dégagé à $25°$ = 243^{cc}.

Gaz dégagé.	$\left(\frac{y}{p}\right)$.	Expérience.	Théorie.	
cc		min.	min.	
40,2	0,165	$t =$ **47,0**	$t =$ 43,7	d'où K = 0,160.
61,5	0,253	**68,0**	67,7	
77,2	0,318	**82,0**	86,0	
88,0	0,362	**94,0**	98,6	
101,0	0,416	**110,0**	114,6	
111,0	0,457	**127,0**	**127,0** donnée	

28 août 1886, de $12^h 33^m$ à $2^h 01^m$ à la Neuville-en-Hez (Oise).

Très beau temps. Tube de 16^{mm}. Mesure du gaz dégagé par 40^{cc} de mélange de liquides normaux, d'où volume total de gaz susceptible d'être dégagé à $25° = 486^{cc}$.

Gaz dégagé.	$\left(\frac{y}{p}\right)$.	Expérience.	Théorie.	
cc		min.	min.	
92,0	0,189	$t =$ **29,0**	$t = 26,7$	d'où $K = 0,300$.
113,0	0,239	**34,0**	34,0	
198,0	0,407	**61,0**	59,6	
242,0	0,498	**71,0**	74,4	
280,0	0,576	**88,0**	88,0 donnée	

Mélange de liquides actifs $\frac{1}{2}$ normaux. — La même méthode appliquée à des tubes de 14^{mm} donne

$$Kt = 10,183\left[2,046\frac{y}{p} - \log\left(1 - \frac{y}{p}\right)\right],$$

$\left(\frac{y}{p}\right) =$	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8
$Kt =$	2,55	5,15	7,83	10,61	13,48	16,55	19,91	23,79

23 septembre 1883, de $11^h 02^m$ à $12^h 23$, à la Neuville-en-Hez (Oise).

Très beau temps. Tube de 15^{mm}. Mesure du gaz dégagé par 20^{cc} du mélange de liquides $\frac{1}{2}$ normaux, d'où volume total de gaz susceptible d'être dégagé $= 121^{cc},5$. Déjà, après 48 minutes, le réactif commence à verdir.

Gaz dégagé.	$\left(\frac{y}{p}\right)$.	Expérience.	Théorie.	
cc		min.	min.	
28,0	0,230	$t =$ **24,0**	$t - 21,9$	d'où $K = 0,272$.
59,0	0,486	**48,0**	48,0 donnée	
70,0	0,576	**60,0**	58,0	

§ III. — Expériences avec des tubes elliptiques traversés par la lumière blanche.

La méthode employée est la même que pour les cercles.

Mélange de liquides actifs normaux. — Avec le rap-

port des deux axes égal à 2,4 et le petit axe égal à 14^{mm}, on a trouvé (Chap. IV, § II, p. 478) pour intensités lumineuses moyennes, correspondant aux chlorures $\frac{1}{2}$ et $\frac{1}{4}$ normal (28^{gr} et 14^{gr} de fer par litre) respectivement 0,0145 et 0,0215. On a ainsi successivement

$$s = \frac{0,618}{14,715 + p},$$

$$Kt = 54,90\left[0,8258\,\frac{y}{p} - \log\left(1 - \frac{y}{p}\right)\right]$$

$\left(\frac{y}{p}\right)$.	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8
Kt...	7,03	14,39	22,10	30,32	39,19	49,05	60,44	74,64

Pour comparer ces résultats à ceux des tubes circulaires de 14^{mm}, malgré la différence d'épaisseur traversée, prenons les rapports entre les valeurs de t correspondant à diverses décompositions $\left(\frac{y}{p}\right)$; ils sont presque les mêmes, de sorte que la forme de la courbe est à peine modifiée :

entre $\frac{y}{p} = 0,1$ et $\frac{y}{p} = 0,5$	pour l'ellipse ...	39,19 : 7,03 = 5,6
	pour le cercle...	22,43 : 4,19 = 5,4
entre $\frac{y}{p} = 0,1$ et $\frac{y}{p} = 0,3$	pour l'ellipse....	22,10 : 7,03 = 3,1
	pour le cercle...	12,93 : 4,19 = 3,1

24 juin 1885, de $12^h 15^m$ à $3^h 05^m$, à la Neuville-en-Hez (Oise).

Admirable journée, sans aucun nuage; pas de brume. Tube circulaire de 14^{mm} placé verticalement. Excentricité de la section correspondant aux rayons solaires : à $12^h = 2,4$; à $1^h = 2,2$; à $2^h = 1,76$; à $3^h 11^m = 1,41$ (d'après la mesure de l'ombre). Gaz dégagé par 20^{cc} du mélange de liquides normaux, d'où volume total de gaz susceptible d'être dégagé $= 243^{cc}$.

Gaz dégagé.	$\left(\frac{y}{p}\right)$.	Expérience.	Théorie (excentricité 2,4)	
cc		min.	min.	
18	0,074	$t =$ 18	$t =$ 11,8	d'où K = 0,440.
59	0,243	44	40,2	
83	0,342	61	58,0	
101	0,416	72	72,0 donnée	
153	0,630	107	119,0	

§ IV. — Détermination des corrections pour les expériences d'absorption trop prolongées.

On a vu que l'absorption se mesure par les décompositions de deux mélanges actifs recevant, l'un la lumière directe, l'autre la lumière sortant du milieu absorbant (Chap. II et III). Si l'on prolonge trop l'expérience, les transparences des deux mélanges actifs sont *inégalement changées* et ils ne sont plus comparables.

On peut ramener ces réactions à ce qu'elles auraient été dans un temps très court en traçant les *tangentes à l'origine* des courbes du présent Chapitre. Soit, par exemple, celle du mélange de liquides actifs $\frac{1}{2}$ normaux dans un rectangle de 4^{mm} (26 septembre 1889) : si, dans les deux mélanges, les décompositions sont 0,1 et 0,4, on trouve, en suivant sur le graphique la tangente à l'origine, que, pour un même temps très court, les décompositions auraient été 0,1 et 0,52; d'où la correction cherchée.

CHAPITRE VI.

INFLUENCE DE LA DILUTION PAR DIFFÉRENTS EXCÈS D'EAU.

Comparons maintenant les décompositions effectuées par la lumière dans des mélanges d'acide oxalique et de chlorure ferrique, faits en ajoutant différents excès d'eau. Nous reconnaîtrons tout d'abord qu'il ne suffit point, pour expliquer les nouveaux phénomènes observés, de tenir compte de l'absorption telle qu'on peut la calculer d'après l'influence physique de la dilution.

Action chimique propre à la dilution. — Soumettons à la même insolation deux cuves rectangulaires où les mé-

langes actifs et les épaisseurs sont tellement choisis que l'absorption totale soit la même : une cuve de 1^{mm} contenant le mélange actif normal et une cuve de 4^{mm} contenant le mélange actif $\frac{1}{4}$ normal ; au point de vue de la transparence, l'augmentation de la dilution compense exactement l'augmentation d'épaisseur. Cependant, les fractions de décomposition sont loin d'être égales ; la décomposition est beaucoup plus avancée, de moitié en plus environ, avec le mélange $\frac{1}{4}$ normal.

Cette seule expérience montre donc que la dilution par l'eau intervient de deux manières : physiquement, en augmentant la transparence ; chimiquement, en facilitant la décomposition.

En produisant la décomposition par la chaleur seule, nous avions reconnu également qu'elle était accélérée par un excès d'eau (*Annales de Chimie et de Physique*, novembre 1893, Chap. II, § III, p. 314). Cet effet se rattache, comme nous l'avons montré, à l'altération que les dissolutions de chlorure ferrique subissent de la part de l'eau.

Méthodes pour déterminer l'action chimique propre à la dilution. — Pour définir numériquement cette action chimique, il faut faire *un nouvel appel à l'expérience,* en éliminant l'influence physique de la dilution, c'est-à-dire l'augmentation de la transparence qu'elle produit.

On peut, pour cela, comparer numériquement les décompositions dans des cuves rectangulaires et avec des mélanges actifs tellement choisis qu'au point de vue de la transparence la dilution compense l'augmentation d'épaisseur.

On peut encore partir de la loi d'absorption et ramener par le calcul les expériences faites pour différentes dilutions à ce qui se passerait dans une couche qui serait infiniment mince et où par conséquent l'absorption serait nulle.

§ I. — Influence de la dilution déterminée en comparant des liquides où la lumière subit des absorptions égales.

D'après ce qui vient d'être dit, s'il n'y avait pas une action chimique propre à la dilution, on aurait la même décomposition en comparant les mélanges de liquides actifs accouplés respectivement comme il suit :

normaux sous..	1^{mm}	4^{mm}	normaux sous..	1^{mm}	4^{mm}	10^{mm}
et $\frac{1}{2}$ normaux sous..	2^{mm}	8^{mm}	et $\frac{1}{4}$ normaux sous..	4^{mm}	16^{mm}	40^{mm}

Si l'expérience donne des différences, le rapport des décompositions sera l'expression numérique de l'action chimique propre à la dilution.

Cette méthode a le grand avantage d'être indépendante des variations que subit la valeur absolue de l'absorption suivant l'état du ciel, car les rapports, qui ne dépendent que de la dilution, restent les mêmes. Mais, au point de vue expérimental, ces comparaisons sont très délicates parce que les différences à apprécier ne sont pas très considérables. Elles nécessitent les précautions suivantes :

1° Prises d'essai dont les volumes croissent avec les dilutions; par exemple pour les mélanges de liquides normaux, 10^{cc}; $\frac{1}{4}$ normaux, 40^{cc};

2° Décompositions assez restreintes pour n'avoir pas à tenir compte du changement de transparence par des corrections (Chap. V, § IV, p. 493) dont l'importance varierait suivant la dilution.

3° Expériences aussi comparatives que possible : temps de pose égaux; prises d'essai rapides pour éviter l'oxydation des mélanges très dilués; agitation des liquides pour qu'ils soient homogènes; nettoyage très soigné des glaces.

Comparaison du mélange de liquides actifs normaux avec les mélanges de liquides actifs :

½ normaux.			¼ normaux.			
Épaisseurs et dilutions.	Fractions de décom-position.	Rapports.	Épaisseurs et dilutions.	Fractions de décom-position.	Rapports.	Dates.
(Dosages par le permanganate de potasse.)						
8½ N. / 4 N.	0,116 / 0,093	1,26	»	»	»	24 mars 1892.
8½ N. / 4 N.	0,122 / 0,094	1,30	16¼ N. / 4 N.	0,145 / 0,094	1,55	16 novembre 1893.
»	»	»	16¼ N. / 4 N.	0,129 / 0,086	1,51	2 décembre 1893.
8½ N. / 4 N.	0,147 / 0,113	1,30	16¼ N. / 4 N.	0,202 / 0,113	1,79	19 décembre 1893.
8½ N. / 4 N.	0,146 / 0,115	1,27	16¼ N. / 4 N.	0,177 / 0,115	1,54	8 janvier 1894.
2½ N. / 1 N.	0,239 / 0,210	1,14	»	»	»	30 août 1892, à R der-Alp (Suisse), près le glacier d'Aletsch, à 1900m d'altitude : température du liquide = 24° seulement.
Moyenne		1,25			1,60	

§ II. — Influence de la dilution déterminée en ramenant les réactions a celles de couches infiniment minces.

Méthode pour calculer l'action chimique de la lumière avec différentes dilutions en la ramenant au cas d'une couche infiniment mince. — Bornons-nous aux premiers moments de la réaction.

En partant des expériences d'absorption, nous avons déjà calculé pour un vase et une dilution quelconques

l'*intensité moyenne* s de la lumière à travers notre réactif (Chap. IV); son expression algébrique est $s = \frac{1}{l}\int_0^l i\,dl$.

Le poids y de matière décomposée dans un temps très court τ est proportionnel à la fois : au poids p de matière décomposable; à l'intensité moyenne s de la lumière; à un coefficient c correspondant à la dilution. On a donc, en appelant m une constante,

$$(1) \qquad \frac{y}{\tau} = mcsp,$$

$$(2) \qquad c = \frac{1}{m}\,\frac{\left(\frac{y}{p}\right)}{\tau}\,\frac{1}{s}.$$

Le coefficient c représente donc la fraction de la masse décomposée dans l'unité de temps avec une *cuve rectangulaire infiniment mince,* puisque alors la lumière garderait son intensité primitive, de sorte qu'on aurait $s = 1$. C'est *l'action chimique proprement dite*, ou *action chimique élémentaire* correspondant à la dilution considérée.

Les expériences sont comparatives : elles nous donneront donc seulement le rapport de cette action chimique c à celle c_0 du mélange de liquides normaux ($1^{éq}$ dans 1^{lit}) pris comme type :

$$(3) \qquad \frac{c}{c_0} = \frac{\left(\frac{y}{p}\right) : s}{\left(\frac{y_0}{p_0}\right) : s_0}.$$

Ainsi, *pour comparer les actions chimiques en jeu dans des mélanges actifs différemment dilués, il n'y a qu'à diviser les fractions de décomposition par les intensités moyennes de la lumière dans son trajet à travers le milieu actif.*

Dans l'application de cette méthode, le point délicat est d'in-

troduire dans le calcul la valeur de l'absorption propre à l'expérience considérée. Cependant les variations qui en résultent ne sont pas trop marquées (Chap. IX, § II), ce qui se conçoit, puisque la formule actuelle ne renferme que le *rapport* entre deux quantités dépendant de cette absorption. On peut donc, sans trop d'erreur, appliquer à toutes les expériences faites par un ciel pur, dans la belle saison, la formule générale prise comme type.

Résultats des expériences pour les cuves rectangulaires avec la lumière blanche. — Le calcul des intensités lumineuses moyennes $\frac{1}{l}\int_0^l i\,dl$ est fait par l'intégration des formules de transmission dont le point de départ est celle du chlorure ferrique $\frac{1}{2}$ normal (Chap. III), ayant même transparence que le mélange de liquides normaux :

$$i = 0,01(0,986)^l + 0,07(0,40)^l + 0,13(0,10)^l + 0,79(10^{-10})^l.$$

$$\int_0^l i\,dl = \begin{cases} -0,709(0,986)^l - 0,0764(0,40)^l - 0,0564(0,10)^l - 0,0343(10^{-10})^l \\ +0,709 \quad +0,0764 \quad +0,0564 \quad +0,0343 \end{cases}$$

On se rappelle d'ailleurs que cette formule conduit immédiatement aux transmissions pour des dilutions différentes puisque, par exemple, 1^{mm} de chlorure ferrique $\frac{1}{2}$ normal équivaut comme transparence à 2^{mm} de chlorure $\frac{1}{4}$ normal.

Ces calculs, déjà indiqués au Chapitre IV, donnent finalement :

Mélange de liquides actifs.		Intensités lumineuses moyennes $s = \frac{1}{l}\int_0^l i\,dl$.	
Norm..	$C^2O^3, HO + Fe^2Cl^3 = 2^{lit}$	Pour $l = 1$: 0,141	Pour $l = 4$: 0,051
$\frac{2}{3}$ N....	$C^2O^3, HO + Fe^2Cl^3 = 3^{lit}$	» 0,180	» 0,070
$\frac{1}{2}$ N....	$C^2O^3, HO + Fe^2Cl^3 = 4^{lit}$	» 0,212	» 0,087
$\frac{1}{4}$ N....	$C^2O^3, HO + Fe^2Cl^3 = 8^{lit}$	» 0,308	» 0,141

2. Avec les rectangles de 1^{mm}, les résultats sont les suivants :

Expériences : rapports entre les fractions de décomposition $\left(\frac{y}{p}\right)$ *pour un même temps.*

(Dosages avec le permanganate de potasse.)

J_4 = transmission apparente par 4^{mm} de chlorure ferrique $\frac{1}{2}$ normal en prenant pour témoin 4^{mm} de mélanges de liquides actifs $\frac{1}{2}$ normaux.

r_1 = rapport des fractions de décomposition avec 1^{mm} et 4^{mm} du mélange des liquides normaux.

Mélanges de liquides actifs. Normaux.	$\frac{2}{3}$ N.	$\frac{1}{2}$ N.	$\frac{1}{4}$ N.	Dates et état atmosphérique.	J_4.	r_1.
				Valeurs théoriques...	0,116	2,76
1	1,53	2,04	»	6 juin 1889.	»	3,03
1	»	2,00	»	16 juillet 1890.	»	»
1	»	1,97	»	13 septembre 1890.	»	2,93
1	»	1,97	3,36	5 mars 1891.	0,09	2,63
1	»	1,70	2,81	29 juin 1894.	0,12	2,85

Calculs résultant des expériences précédentes pour les rapports entre les coefficients c exprimant l'action chimique élémentaire avec des rectangles de 1^{mm}.

Intensités lumineuses moyennes (Chap. IV, § I) $s = \frac{1}{l}\int_0^l i\,dl$	0,141	0,180	0,212	0,308	
Rapports entre les intensités lumineuses moyennes.	1	1,28	1,50	2,19	
Rapports entre les coefficients c d'après l'expérience : $\frac{c}{c_0} = \frac{\left(\frac{y}{p}\right) : s}{\frac{y_0}{p_0} : s_0}$.	1	1,20	1,36	»	6 juin 1889.
	1	»	1,33	»	16 juillet 1890.
	1	»	1,31	»	13 septembre 1890
	1	»	1,31	1,54	5 mars 1891.
	»	»	1,13	1,28	29 juin 1894.
Moyennes............	1	1,20	1,29	1,41	

II. Avec les rectangles de 4^{mm}, voici les résultats :

Expériences : rapports entre les fractions de décomposition $\left(\frac{y}{p}\right)$ *pour un même temps.*

J_4 = transmission apparente par 4^{mm} de chlorure $\frac{1}{2}$ normal : témoin 4^{mm} de mélange des liquides actifs $\frac{1}{2}$ normaux ($Fe^2Cl^3 + C^2O^3HO = 1^{lit}$).

r_1 = rapport des fractions de décomposition avec 1^{mm} et 4^{mm} de mélange de liquides normaux.

Mélanges de liquides actifs. Normaux.	$\frac{2}{3}$ N.	$\frac{1}{2}$ N.	$\frac{1}{4}$ N.	Dates et état atmosphérique.	J_4.	r_1.
(Dosages par le permanganate de potasse.)				Valeurs théoriques...	0,116	2,76
1	1,55	2,36	4,06	3 octobre 1888 : très beau temps.	»	»
1	1,52	2,11	3,52	12 juin 1889.	»	2,77
1	»	2,01	3,46	27 octobre 1889 : éclaircie.	»	2,75
1	1,60	2,05	»	30 juillet 1890 : très beau temps.	»	»
1	»	2,10	»	27 février 1891 : très beau temps.	0,13	3,00
1	»	2,01	3,67	5 mars 1891 : très beau temps.	0,09	2,61
1	»	»	3,47	28 octobre 1891 : beau temps.	»	3,00
1	»	1,70	3,59	25 février 1892 : ciel un peu nébuleux.	»	2,78
1	»	1,98	3,64	7 mars 1892 : froid (3°).	»	2,99
1	»	2,17	3,83	1er avril 1892 : très beau temps.	0,17	3,32?
1	»	2,27	»	8 avril 1892 : beau temps.	0,14	2,89
1	»	2,24	3,48	11 avril 1892 : beau temps.	0,16	2,85
1	»	1,90	»	28 juin 1892 : très beau temps.	0,16	2,51
1	»	1,98	»	11 juillet 1892 : très beau temps.	0,16	2,74
1	»	2,45?	»	15 septembre 1893 : très beau temps.	0,13	»
1	»	»	3,80	25 octobre 1893 : très beau temps.	»	2,87
1	»	2,15	»	16 août 1892 : air à 22° } à 1900^m	0,17	2,80
1	»	2,14	»	30 août 1892 : air à 18°,5 } d'altitude.	0,18	2,91

Calculs résultant des expériences précédentes pour les rapports entre les coefficients c exprimant l'action chimique élémentaire avec les rectangles de 4^{mm}.

	Mélanges de liquides actifs.				
	Normaux.	$\frac{2}{3}$ N.	$\frac{1}{3}$ N.	$\frac{1}{4}$ N.	Dates des expériences.
Intensités lumineuses moyennes $s = \frac{1}{l}\int_0^l i\,dl$ (Chap. IV, § I)	0,051	0,070	0,087	0,141	
Rapports entre les intensités lumineuses moyennes...	1	1,37	1,71	2,76	
Rapports entre les coefficients c d'après l'expérience, en appliquant la formule $\frac{c}{c_0} = \frac{\left(\frac{y}{p}\right) : s}{\left(\frac{y_0}{p_0}\right) : s^0}$.	1	1,13	1,38	1,47	3 octobre 1888.
	1	1,11	1,24	1,28	12 juin 1889.
	1	»	1,18	1,25	27 octobre 1889.
	1	1,17	1,20	»	30 juillet 1890.
	1	»	1,23	»	27 février 1891.
	1	»	1,17	1,33	5 mars 1891.
	1	»	»	1,26	28 octobre 1891.
	1	»	1,00	1,30	25 février 1892.
	1	»	1,16	1,32	7 mars 1892 : froid.
	1	»	1,27	1,39	1er avril 1892.
	1	»	1,33	»	8 avril 1892.
	1	»	1,31	1,26	11 avril 1892.
	1	»	1,10	»	28 juin 1892.
	1	»	1,16	»	11 juillet 1892.
	1	»	1,43?	»	15 septembre 1893.
	1	»	»	1,38	25 octobre 1893
	1	»	1,26	»	16 août 1892 } à 1900^m
	1	»	1,25	»	30 août 1892 } d'altitude
Moyennes........................	»	1,14	1,23	1,32	

L'intérêt de ces deux dernières expériences, faites à 1900^m d'altitude à Rieder-Alp (Suisse), près du glacier d'Aletsch, consiste en ce que la température du mélange actif insolé (24° le 30 août 1892) était beaucoup plus basse qu'elle ne l'est à Paris dans la belle saison, quoique la transmission atmosphérique fût à peu près la même : on avait un beau temps, mais avec une très légère nébulosité générale.

Résultats des expériences pour les tubes circulaires avec la lumière blanche. — Elles ont été faites principalement en mesurant le gaz dégagé avec des tubes de 14^{mm} placés verticalement.

Expériences : rapports entre les fractions de décomposition $\left(\frac{y}{p}\right)$ *pour un même temps dans des tubes circulaires de* 14^{mm} *de diamètre, placés verticalement.*

	Mélanges de liquides actifs.				Dates des expériences.	
	Normaux.	$\frac{1}{2}$ N.	$\frac{1}{3}$ N.	$\frac{1}{4}$ N.	(ε = rapport des axes de l'ellipse déterminée par les rayons du Soleil qui traversent le tube vertical (d'après la mesure des ombres).)	ε.
Déterminations d'après la mesure du gaz dégagé................	1	»	**2,16**	**4,46**	23 sept. 1883, de 11^h02 à 11^h26 : très beau temps.	1,3
	1	**1,63?**	»	»	27 mai 1884, de 10^h54 à 11^h52 : ciel magnifique.	2,1
	1	**1,44?**	»	»	6 août 1884, de 2^h55 à 3^h44 : très beau temps.	1,3
	1	**1,67?**	»	»	8 août 1884, de 3^h22 à 4^h : beau temps.	1,25
	1	**1,65**	»	»	22 octobre 1884, de 11^h25 à 12^h30 : beau temps.	1,2
	1	**1,47**	»	»	23 octobre 1884, de 10^h20 à 10^h55 : très beau temps.	1,1
	1	**1,56**	»	»	24 octobre 1884, de 11^h45 à 12^h38 : très beau temps.	1,1
	1	**1,67**	»	»	25 octobre 1884, de 1^h15 à 2^h23 : très beau temps.	1,1
	1	**1,66**	»	»	4 juin 1885, de 3^h35 à 4^h30 : beau ciel.	1,2
	1	**1,77**	»	»	11 juin 1885, de 2^h07 à 3^h17 : ciel magnifique.	1,55
	1	**1,54**	»	»	24 juin 1885, de 2^h43 à 3^h08 : ciel magnifique.	1,5
	1	**1,60**	»	»	25 juin 1885, de 2^h25 à 3^h16.	1,5
	1	»	**2,32**	»	24 juin 1886, de 3^h42 à 4^h26 : soleil assez pur.	1,25
	1	»	**1,96**	»	21 août 1886, de 1^h44 à 2^h16 : soleil assez pur.	1,4
	1	»	**1,90**	»	21 août 1886, de 4^h25 à 5^h.	1,1
	1	»	**2,04**	»	28 août 1886, de 12^h16 à 12^h58 : beau temps.	1,5
	1	»	**2,01**	»	5 août 1887, de 11^h55 à 12^h51.	1,8

Calculs résultant des expériences précédentes pour les rapports entre les coefficients c exprimant l'action chimique élémentaire avec des tubes de 14^{mm}.

	Mélanges de liquides actifs.				
	Normaux.	$\frac{2}{3}$ N.	$\frac{1}{2}$ N.	$\frac{1}{4}$ N.	Dates des expériences.
Intensités lumineuses moyennes $s = \frac{1}{l}\int_0^l i\,dl$ calculées d'après le Chapitre IV, § II....	0,024	0,032	0,040	0,067	
Rapports entre ces intensités lumineuses...	1	1,32	1,63	2,78	
Rapports entre les coefficients c d'après l'expérience, en appliquant la formule $\frac{c}{c_0} = \frac{\left(\frac{y}{p}\right) : s}{\left(\frac{y_0}{p_0}\right) : s_0}$.	1	»	1,30	1,60	23 septembre 1883.
	1	1,21	»	»	27 mai 1884 (¹).
	1	1,09?	»	»	6 août 1884.
	1	1,27	»	»	8 août 1884.
	1	1,25	»	»	22 octobre 1884.
	1	1,11	»	»	23 octobre 1884.
	1	1,18	»	»	24 octobre 1884.
	1	1,26	»	»	25 octobre 1884.
	1	1,25	»	»	4 juin 1885.
	1	1,34	»	»	11 juin 1885.
	1	1,17	»	»	24 juin 1885.
	1	1,21	»	»	25 juin 1885.
	1	»	1,42	»	24 juin 1886.
	1	»	1,20	»	21 août 1886, de $1^h 44$ à $2^h 16$.
	1	»	1,16	»	21 août 1886, de $4^h 25$ à 5^h.
	1	»	1,25	»	28 août 1886.
	1	»	1,23	»	5 août 1887.
Moyennes.................	»	1,21	1,26	1,60	

(¹) Pour l'expérience du 27 mai 1884, on a tenu compte, dans le calcul, de l'obliquité des rayons solaires ($\varepsilon = 2,1$), à cause de sa grande valeur, en interpolant entre le cercle ($\varepsilon = 1$) et l'ellipse ($\varepsilon = 2,4$) qui auraient donné, l'un 1,16, l'autre 1,24.

Comme résultat général, ces expériences montrent que, dans les premiers temps de la réaction, avec des tubes de 14mm, *les volumes de gaz dégagés par les mélanges actifs normaux*, $\frac{2}{3}$, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{4}$ *normaux sont à peu près égaux*. Cette relation empirique revient à dire que les fractions de décomposition ont à peu près les valeurs suivantes, qui s'écartent peu de celles du Tableau précédent :

Mélanges de liquides.......	Normaux	$\frac{2}{3}$ N.	$\frac{1}{2}$ N.	$\frac{1}{4}$ N.
Fractions de décomposition.	1	1,5	2	4

Résultats des expériences pour les cuves rectangulaires de 4mm avec la lumière bleue. — La même méthode est applicable aux lumières colorées, mais la précision devient beaucoup moins grande. On part de la transmission admise dans le Chapitre III pour la lumière bleue avec le chlorure ferrique $\frac{1}{2}$ normal :

$$i = 0,002(0,986)^l + 0,033(0,40)^l + 0,075(0,10)^l + 0,89(10^{-10})^l.$$

Expériences : rapports entre les fractions de décomposition pour un même temps.

	Mélanges de liquides actifs.			Dates des expériences.
	normaux.	$\frac{1}{2}$ norm.	$\frac{1}{4}$ norm.	
Dosage par le permanganate de potasse..	1	1,92	5,11	7 novembre 1889 (verres bleus).
	1	2,58	»	15 sept. 1890 (eau céleste).
	1	2,57	»	4 oct. 1890 (eau céleste).
	1	»	4,06	7 novembre 1891 (verres bleus).

Calculs résultant des expériences précédentes pour les rapports entre les coefficients c, exprimant l'action chimique élémentaire avec les rectangles de 4ᵐᵐ en lumière bleue.

	Mélanges de liquides actifs. normaux.	$\frac{1}{2}$ norm.	$\frac{1}{4}$ norm.	Dates des expériences.
Intensités lumineuses moyennes $\frac{1}{l}\int_0^l i\,dl$.	0,029	0,052	0,092	
Rapports entre ces intensités lumineuses	1	1,84	3,21	
Rapports entre les coefficients c, d'après l'expérience $\frac{c}{c_0} = \frac{\left(\frac{y}{p}\right) : s}{\left(\frac{y_0}{p_0}\right) : s_0}$.	1	1,04	1,59	7 nov. 1889.
	1	1,40?	»	15 sept. 1890.
	1	1,40?	»	4 oct. 1890.
	1	»	1,27	7 nov. 1891.
Moyennes.....	1	1,28	1,43	

Résultats des expériences pour les cuves rectangulaires de 4ᵐᵐ avec la lumière jaune. — La lumière étant alors transmise presque sans perte à travers le mélange actif, la comparaison entre les actions chimiques pour les différentes dilutions est presque immédiate. Malheureusement, ces déterminations sont les plus délicates de toutes : l'action chimique de la lumière jaune est si faible qu'il faut prolonger le temps de pose plusieurs heures, ce qui exige de très belles journées : en outre, les décompositions étant assez petites, les erreurs venant de l'oxydation du chlorure ferreux formé ont beaucoup plus d'influence.

Voici cependant quelques résultats; on part de la transmission admise pour le chlorure $\frac{1}{2}$ normal :

$$i = 0,70(0,986)^l + 0,30(0,40)^l.$$

Expériences : rapports entre les fractions de décomposition pour un même temps.

Mélanges de liquides actifs.			
normaux.	$\frac{1}{2}$ norm.	$\frac{1}{4}$ norm.	Dates des expériences.
(Dosages par le permanganate de potasse.)			
1	**1,29**	**1,88**	7 nov. 1889, de $11^h 28^m$ à $2^h 14^m$.
1	**1,40**	»	3 oct. 1890, de $12^h 11^m$ à $2^h 24^m$.
1	**1,08**	**1,58**	6 nov. 1891, de $11^h 42^m$ à $2^h 23^m$.
1	**1,27**	**1,51**	29 mars 1894, de $12^h 13^m$ à $3^h 13^m$.
1	**1,09**	»	11 sept. 1894, de $12^h 08^m$ à $2^h 56^m$.

Calculs résultant des expériences précédentes pour les rapports entre les coefficients c, exprimant l'action chimique élémentaire avec des rectangles de 4^{mm} en lumière jaune.

	Mélanges de liquides actifs.			Dates des expériences.
	normaux.	$\frac{1}{2}$ norm.	$\frac{1}{4}$ norm.	
Intensités lumineuses moyennes $\frac{1}{l}\int_0^l i\,dl$	0,762	0,832	0,891	
Rapports entre ces intensités lumineuses	1	1,09	1,17	
Rapports entre les coefficients c, d'après l'expérience $\frac{c}{c_0} = \frac{\left(\frac{y}{p}\right) : s}{\left(\frac{y_0}{p_0}\right) : s_0}$.		1,18	»	7 nov. 1889.
		1,29	»	3 oct. 1890.
		1,00	1,35	6 nov. 1891.
		1,17	1,29	29 mars 1894.
		1,00	»	11 sept. 1894.
Moyennes...		1,13	1,32	

§ III. — Valeurs a admettre pour l'action chimique élémentaire avec les différentes dilutions sous l'influence de la lumière.

Pour le § II, en ramenant les réactions à celles de couches infiniment minces, on a trouvé comme moyennes :

Rapports moyens entre les coefficients c, exprimant l'action chimique élémentaire pour les différentes dilutions.

	Mélanges de liquides actifs			
	normaux.	$\frac{2}{3}$ norm.	$\frac{1}{2}$ norm.	$\frac{1}{4}$ norm.
Lumière blanche : rectangle de 1mm.....	1	1,20	1,29	1,41
» » 4mm.....	1	1,14	1,23	1,32
» cercle de 14mm.......	1	1,21	1,26	1,60
Lumière bleue : rectangle de 4mm.......	1	»	1,28	1,43
Lumière jaune : » 4mm.......	1	»	1,13	1,32
Moyennes	1	1,18	1,24	1,42

Ainsi, *malgré d'énormes différences dans la forme des vases, dans l'absorption, dans l'intensité absolue de la lumière, le calcul arrive à dégager l'action chimique propre aux différentes dilutions; il l'exprime par des coefficients qui sont à peu près les mêmes pour les différentes séries d'expériences et qui croissent régulièrement avec l'excès d'eau.*

Avec la méthode du § I, où l'on comparait les liquides pour lesquels la lumière subit des absorptions égales, les valeurs obtenues sont à peu près les mêmes :

Mélanges de liquides actifs			
normaux.	$\frac{2}{3}$ normaux.	$\frac{1}{2}$ normaux.	$\frac{1}{4}$ normaux.
1	»	1,25	1,60

§ IV. — Comparaison entre les expériences relatives a la dilution sous l'influence de la chaleur et sous l'influence de la lumière.

On sait que, dans l'obscurité, la réaction étudiée se produit assez rapidement pour être mesurable, mais à la condition que la température soit élevée jusque vers 100°; elle est d'une lenteur extrême et presque insensible vers

40° ou 50°, températures atteintes en été dans les liquides décomposés par la lumière (*Annales de Chimie et de Physique,* novembre 1893).

On reconnaît tout de suite que les rapports obtenus dans l'obscurité et à la lumière ne diffèrent pas beaucoup, mais la comparaison, pour être précise, devrait être faite à une même température, car, dans l'obscurité, l'influence de la dilution diminue un peu à mesure que la température s'abaisse. Or, pour faire des déterminations numériques dans l'obscurité, aux températures de 40° et 50° réalisées au soleil, il faudrait prolonger les expériences pendant plusieurs années : à 15° pendant un siècle.

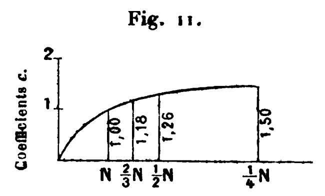
On peut échapper en grande partie à cette difficulté en remarquant que l'influence de la température sur les rapports qu'il s'agit de déterminer n'est pas très considérable, en s'appuyant sur les expériences faites dans l'obscurité vers 66°, température peu supérieure à celle de 50° qu'on atteint quelquefois au soleil ; enfin en passant de 66° à 50° par une extrapolation qui est très légitime.

Voici, en ayant égard à ces remarques, les rapports obtenus dans les deux genres d'expériences, pour les coefficients *c* de l'action chimique propre à chaque dilution.

		Mélanges de chlorure ferrique et d'acide oxalique			
	Température.	normaux.	$\frac{2}{3}$ normaux.	$\frac{1}{2}$ normaux.	$\frac{1}{4}$ normaux.
CHALEUR : (*Annales de Chimie et de Physique,* novembre 1893, Chap. II, § IV, p. 323.)	115°	1	1,33	1,57	2,14
	100	1	1,27	1,435	1,86
	66	1	»	1,35	1,61
	50 (extrapolation).	1	»	1,31	1,49
LUMIÈRE : Moyennes des deux méthodes décrites ci-dessus, § I et § II.	Entre 40° et 50°.	1	1,18	1,25	1,51

Les différences entre les résultats des deux genres de recherches *ramenées ainsi aux mêmes températures* sont de l'ordre des erreurs d'expériences et, par conséquent, négligeables.

Fig. 11.



Ainsi, en définitive, lorsqu'on a mis de côté les effets de l'absorption, on trouve qu'AU POINT DE VUE DE L'INFLUENCE DE LA DILUTION, LES ACTIONS CHIMIQUES PRODUITES PAR LA LUMIÈRE ET PAR LA CHALEUR SUIVENT LES MÊMES LOIS.

CHAPITRE VII.

RÉACTION DES DISSOLUTIONS D'ACIDE OXALIQUE ET DE CHLORURE FERRIQUE EN PRÉSENCE D'UN EXCÈS DE L'UN DES RÉACTIFS.

Ces expériences ont toutes été faites avec la lumière naturelle du Soleil et bornées aux premiers moments de la réaction. Cherchons surtout à les rapprocher des déterminations semblables faites avec la chaleur seule.

§ 1. — ACTION DU CHLORURE FERRIQUE SUR L'ACIDE OXALIQUE PRIS EN EXCÈS.

Nous nous contenterons d'expériences simultanées sur des mélanges actifs où la dilution est faite, d'une part avec l'eau, d'autre part avec l'acide oxalique :

$$Fe^2Cl^3 + C^2O^3, HO + \text{eau} = m^{\text{lit}},$$
$$Fe^2Cl^3 + C^2O^3, HO + n\, C^2O^3, HO = m^{\text{lit}}.$$

L'acide oxalique a la même transparence que l'eau : les rapports entre les décompositions donneront donc immédiatement les rapports entre les actions chimiques.

Ces expériences ne peuvent pas pratiquement être réalisées avec de grands excès d'acide oxalique, car ils donnent une teinte verte qui change l'absorption et qui paraît due à la formation du bioxalate ferrique (*Annales de Chimie et de Physique*, novembre 1893, Ch. VII, § 5, p. 383). Déjà le changement de nuance commence pour $[Fe^2Cl^3 + 2(C^2O^3HO)] = 4^{lit}$. D'autre part, avec un grand excès d'acide oxalique, on a très rapidement un dépôt jaune d'oxalate ferreux qui empêche le système de rester homogène : ce dépôt, séché dans le vide, est $(FeO, C^2O^3 + 2HO)$, de même que celui qui se forme par la chaleur à 100°.

	Théorie.	Expérience.	
Fer............	31,1	31,5	Calcination à l'air libre.
Hydrogène.....	2,2	1,7	Analyse organique.
Carbone.......	13,3	13,7	Analyse organique.

Cuves rectangulaires de 4^{mm}. — Voici les résultats :

Expériences comparatives sur les fractions de décomposition dans des cuves rectangulaires de 4^{mm} *pour des dilutions semblables faites avec l'eau et avec l'acide oxalique normal. Rapports entre les deux résultats.*

	Mélanges de liquides actifs normaux.	$\frac{2}{3}$ norm.	$\frac{1}{2}$ norm.	Dates des expériences.
(Dosages par le permanganate de potasse.)				
	1	1,27	»	22 octobre 1887.
	1	1,28	1,20	30 juillet 1890.
	1	1,19	1,14	30 avril 1894.
Moyennes.....	1	1,25	1,17	

Tubes de 14^{mm}. — Les tubes étaient placés verticaux.

Expériences comparatives sur les fractions de décomposition dans des tubes de 14mm pour des dilutions semblables faites avec l'eau et avec l'acide oxalique normal. Rapports entre les deux résultats.

	Mélanges de liquides actifs			Dates
	normaux.	$\frac{2}{3}$ norm.	$\frac{1}{2}$ norm.	des expériences.
	(Mesure du gaz dégagé.)			
	1	»	**1,16**	27 novembre 1883.
	1	**1,31**	»	27 mai 1884.
	1	**1,30**	»	26 juin 1884.
	1	**1,27**	»	5 juillet 1884.
	1	**1,12**	»	23 octobre 1884.
	1	**1,26**	»	2 juin 1885.
	1	**1,28**	»	24 juin 1885.
	1	**1,22**	»	16 octobre 1885 : très bonne expérience.
Moyennes.....	1	**1,25**	**1,16**	

Comparaison entre les expériences faites sous l'influence de la lumière et sous l'influence de la chaleur au point de vue d'un excès d'acide oxalique. On peut conclure de ce qui précède que *les actions chimiques produites par la lumière et par la chaleur sont à peu près égales.* Voici, en effet, la comparaison des résultats.

Rapports des fractions de décomposition pour les dilutions semblables faites avec l'eau et avec l'acide oxalique normal.

		Mélanges de liquides actifs		
		Fe^2Cl^3 + C^2O^3,HO = 2lit normaux.	Fe^2Cl^3 + 2 C^2O^3HO = 3lit $\frac{2}{3}$ normaux.	Fe^2Cl^3 + 3(C^2O^3HO) = 4lit $\frac{1}{2}$ normaux.
Lumière	Rectangles de 4mm......	1	1,25	1,17
Lumière	Cercles de 14mm........	1	1,25	1,16
Chaleur à 100° (*Annales de Chimie et de Physique,* novembre 1893, Chap. III, § I, p. 329).....		1	1,2	0,9

Si la comparaison devait être absolument rigoureuse, il faudrait, comme nous avons cherché à le faire dans le Chap. VI, pour les dilutions avec l'eau pure, la ramener à une même température.

En diluant le mélange des liquides normaux dans la proportion (2 : 3), les rapports sont presque égaux avec la lumière et avec la chaleur : la différence de teinte peut expliquer la différence observée pour les mélanges plus concentrés.

§ II. — Réaction de l'acide oxalique sur le chlorure ferrique pris en excès.

Le chlorure ferrique est coloré : lorsqu'il est en excès, il faut donc tenir compte de l'absorption supplémentaire qu'il exerce.

Pour éliminer l'effet de l'absorption, nous emploierons la même méthode que pour la dilution avec un excès d'eau (Chap. VI, § II), en ramenant tout par le calcul au cas d'une cuve infiniment mince, d'où la même formule

$$\frac{c'}{c'_0} = \left(\frac{y}{p} : s'\right) : \left(\frac{y_0}{p_0} : s'_0\right).$$

Les *fractions de décomposition* $\frac{y}{p}$ sont données par l'expérience.

Les *intensités moyennes* s', égales à $\frac{1}{l}\int_0^l i\,dl$ se calculent dans chaque cas particulier d'après les formules du Chap. IV, en intégrant les formules de transmission dont le point de départ est celle du chlorure ferrique $\frac{1}{2}$ normal à 28^{gr} de fer par litre.

Les transparences sont respectivement égales pour

$C^2O^3,HO + Fe^2Cl^3 = 2^{lit}$ et $Fe^2Cl^3 = 2^{lit}$ (28^{gr} fer dans 1^{lit}),
$C^2O^3,HO + 2Fe^2Cl^3 = 3^{lit}$ et $2Fe^2Cl^3 = 3^{lit}$ ($37^{gr},3$ fer dans 1^{lit}),
$C^2O^3,HO + 3Fe^2Cl^3 = 4^{lit}$ et $3Fe^2Cl^3 = 4^{lit}$ (42^{gr} fer dans 1^{lit}),

de sorte que, pour ces trois mélanges, les transmissions déduites de celle du premier sont, tous calculs faits,

$$i = 0{,}010(0{,}986)^l + 0{,}07(0{,}40)^l + 0{,}13(0{,}10)^l + 0{,}79(10^{-10})^l,$$
$$i = 0{,}010(0{,}9814)^l + 0{,}07(0{,}2947)^l + 0{,}13(0{,}0464)^l + 0{,}79\left(10^{-\frac{40}{3}}\right)^l,$$
$$i = 0{,}010(0{,}979)^l + 0{,}07(0{,}253)^l + 0{,}13(0{,}0316)^l + 0{,}79\left(10^{-\frac{60}{4}}\right)^l.$$

Voici les résultats des expériences pour les cuves rectangulaires de 1^{mm} à 4^{mm} :

r_1 = rapport des fractions de décomposition avec 1^{mm} et 4^{mm} de liquides actifs normaux.

J_4 = transmission apparente par 4^{mm} de chlorure $\frac{1}{2}$ normal (témoin = 4^{mm} de mélange des liquides actifs $\frac{1}{2}$ normaux).

Expériences avec des cuves de 1^{mm} : rapport entre les fractions de décomposition pour un même temps.

(Dosages par le permanganate de potasse.)

État atmosphérique r_1.	J_4.	$C^2O^3,HO + Fe^2Cl^3 = 2^{lit}$.	$C^2O^3,HO + 2Fe^2Cl^3 = 3^{lit}$.	$C^2O^3,HO + 3Fe^2Cl^3 = 4^{lit}$.	Dates
2,96	»	1	0,71	0,69	29 octob. 1889.
»	»	1	0,77	»	16 juillet 1890.
2,89	0,177	1	0,84	0,65	12 avril 1892.
2,98	?	1	0,71	0,69	11 juin 1892.
2,85	0,138	1	0,77	0,68	31 août 1894.
?	0,105	1	0,73	0,64	12 sept. 1894.

Calculs résultant des expériences précédentes pour les rapports entre les coefficients c exprimant l'action chimique élémentaire.

2,76 0,116............................ Formule théorique adoptée.

Intensités lumineuses moyennes *s*.......	0,1408	0,1163	0,1072	
Rapports entre ces intensités........	1	0,826	0,761	
Rapports entre les coefficients *c* d'après l'expérience .	1	0,860	0,906	29 octobre 1889.
	1	0,932	»	16 juillet 1890.
	1	1,017	0,854	12 avril 1892.
	1	0,860	0,906	11 juin 1892.
	1	0,932	0,894	31 août 1894.
	1	0,884	0,841	12 sept. 1894.
Moyennes...	1	0,914	0,880	
Rapports semblables obtenus avec la chaleur seule (*Ann. de Chimie et de Phys.*, nov. 1893, Chap. III, p. 334).	1	0,99	0,76	

Expériences avec des cuves de 4^{mm} : rapports entre les fractions de décomposition pour un même temps.

(Dosages par le permanganate de potasse.)

État atmosphérique r_1.	J_4.	$C^2O^3,HO + Fe^2Cl^3 = 2^{lit}$.	$C^2O^3,HO + 2Fe^2Cl^3 = 3^{lit}$.	$C^2O^3,HO + 3Fe^2Cl^3 = 4^{lit}$.	Dates.
»	»	1	**0,80**	**0,64**	30 juillet 1890.
2,50?	0,16	1	**0,82**	**0,73**	28 juin 1892.
2,74	0,16	1	**0,81**	**0,72**	11 juillet 1892.

Calculs résultant des expériences précédentes pour les rapports entre les coefficients c exprimant l'action chimique élémentaire.

2,76 0,116.............................. Formule théorique adoptée.

Intensités lumineuses moyennes *s*.......	0,051	0,041	0,037	
Rapports entre ces intensités........	1	0,801	0,733	
Rapports entre les coefficients *c* d'après l'expérience..	1	1,000	0,873	30 juillet 1890.
	1	1,024	0,997	28 juin 1892.
	1	1.012	0,983	11 juillet 1892.
Moyennes....	»	1,012	0,95	
Rapports semblables obtenus avec la chaleur seule (*Ann. de Chimie et de Phys.*, nov. 1893, Chap. III, p. 334).	1	0,99	0,76	

Conclusion. — Un petit excès de chlorure ferrique modifie très peu la réaction; on ne retrouve pas l'accélération produite par un excès d'eau : quand le chlorure ferrique est en grand excès, il y a même un certain retard.

L'effet produit par la lumière est donc analogue à celui qui a lieu avec la chaleur seule : les nombres obtenus, en tenant compte des erreurs possibles d'expérience, sont assez voisins l'un de l'autre.

CHAPITRE VIII.

RÉACTION DES DISSOLUTIONS D'ACIDE OXALIQUE ET DE CHLORURE FERRIQUE EN PRÉSENCE DE QUELQUES CORPS ÉTRANGERS.

J'ai étudié seulement l'influence de l'acide chlorhydrique et de certains chlorures alcalins. Ces corps étant transparents, il n'y a point à tenir compte de l'absorption qui leur est propre. Ces comparaisons ont donc été faites simplement en prenant le mélange des liquides actifs normaux, à équivalents égaux, dilué d'une part avec l'eau, d'autre part avec le corps à étudier. On se bornait aux premiers moments de la réaction.

§ I. — Influence de l'acide chlorhydrique.

Les comparaisons sont faites d'après le gaz dégagé.

Expériences comparatives donnant le rapport entre les fractions de décomposition pour des dilutions semblables faites avec l'eau et avec l'acide chlorhydrique.

Chaleur à 100°.	Lumière : tubes de 14mm.	
	$Fe^2Cl^3 + C^2O^3, HO +$ eau $= 3^{lit}$.	
1	1	(Type pour chaque expérience.)
	$Fe^2Cl^3 + C^2O^3, HO + HCl = 3^{lit}$.	
0,80	0,75	22 octobre 1884, de $11^h 25^m$ à $12^h 30^m$.
	0,95	23 octobre 1884, de $10^h 20^m$ à $10^h 55^m$.
	$Fe^2Cl^3 + C^2O^3, HO + 11 HCl = 3^{lit}$.	
0,03	0,04	23 octobre 1884, de $10^h 20^m$ à $10^h 55^m$.

Pour les expériences avec la chaleur seule, voir les *Annales de Chimie et de Physique*, novembre 1893, Chap. IV, § II, p. 340.

Ainsi, l'acide chlorhydrique retarde la réaction : le retard croît d'une manière continue avec l'excès d'acide chlorhydrique et, *avec de très grands excès, la réaction est presque complètement arrêtée.*

On voit, en comparant les expériences faites par la lumière et par la chaleur, que non seulement le sens général du phénomène reste le même, mais encore, à très peu près, *son expression numérique.*

§ II. — Influence des chlorures alcalins.

Cette influence est *retardatrice*. Bornons-nous à citer les expériences avec le chlorure de lithium dont l'extrême solubilité permet d'atteindre de très grands excès.

Expériences du 5 août 1887 (de 11h55m à 12h51m) donnant le rapport entre les fractions de décomposition pour des dilutions semblables faites avec l'eau et le chlorure de lithium diversement concentré. Tubes de 14mm. Mesure du gaz dégagé.

Fe^2Cl^3 + C^2O^3,HO + eau = 4lit.	Fe^2Cl^3 + C^2O^3,HO + 2 LiCl = 4lit.	Fe^2Cl^3 + C^2O^3,HO + 6 LiCl = 4lit.	Fe^2Cl^3 + C^2O^3,HO + 24 LiCl = 4lit.
1	0,89	0,81	0,08

Par la chaleur seule à 100°, on a (*Annales de Chimie et de Physique,* novembre 1893, Chap. IV, § IV, p. 344) :

1	0,86	0,55	0,05

Ainsi, pour les expériences faites avec la lumière et avec la chaleur, le sens des phénomènes reste le même.

Rappelons, d'ailleurs, que, pour que la comparaison fût absolument rigoureuse, elle devrait être effectuée à la même température, tandis que les expériences ont eu lieu, pour la chaleur à 100°, pour la lumière à 40° ou 50°.

CHAPITRE IX.

INDICATIONS SOMMAIRES SUR L'INFLUENCE QUE PEUVENT AVOIR LES VARIATIONS DES CIRCONSTANCES ATMOSPHÉRIQUES.

Dans le présent Mémoire, on a, pour simplifier, employé toujours une seule formule d'absorption. En réalité, elle change suivant l'état de l'atmosphère.

§ I. — Études numériques sur l'influence des changements des coefficients de la formule d'absorption.

La transmission pour l'épaisseur l est

$$i_l = na^l + n'a'^l + n''a''^l + \nu\alpha^l.$$

Les constantes a, a', a'', α doivent être considérées comme immuables, car elles sont en quelque sorte les types des principales régions du spectre et les définissent par leur transmission (Chap. III, § I). Les coefficients n, n', n'', ν varient suivant les circonstances atmosphériques, leur somme restant égale à 1 : ce sont eux qui définissent la composition et la *qualité* de la lumière.

I. — Proposons-nous d'abord, en prenant pour variables indépendantes trois coefficients (n, n'', ν) de déterminer les fonctions $f(n, n'', \nu)$ qui expriment soit la transmission i_l, soit les diverses quantités qui s'en déduisent.

Dans ces calculs, qui sont très laborieux, on part de la transmission élémentaire i_l pour l'épaisseur l de chlorure ferrique $\frac{1}{2}$ normal (28^{gr} de fer par litre) :

$$i_l = n(0,986)^l + n'(0,40)^l + n''(0,10)^l + \nu(10^{-10})^l,$$

$$\int_0^l i\,dl = \left\{\begin{array}{ll} 70,88 & +\,1,091\,n' \\ -\,70,88\,n(0,986)^l & -\,1,091\,n'(0,40)^l \\ +\,0,434\,n'' & +\,0,0434\,\nu \\ -\,0,434\,n''(0,10)^l & -\,0,0434\,\nu(10^{-10})^l \end{array}\right\}.$$

Le rapport r_l des fractions de décomposition avec l et 4^{mm} du mélange ($C^2O^3, HO + Fe^2Cl^3 = 2^{lit}$) des liquides actifs normaux est (Chap. IV) le rapport des valeurs de $\frac{1}{l}\int_0^l i\,dl$ pour l et 4^{mm} :

$$r_l = \frac{\frac{1}{l}\left\{\begin{array}{ll} 70,88\,n & + 1,091\,n' \\ -70,88\,n(0,986)^l & -1,091\,n'(0,40)^l \\ +0,434\,n'' & +0,0434\,\nu \\ -0,434\,n''(0,10)^l & -0,0434\,\nu(10^{-10})^l \end{array}\right\}}{\frac{1}{4}\left\{\begin{array}{ll} 70,88\,n & + 1,091\,n' \\ +70,88\,n(0,986)^4 & -1,091\,n'(0,40)^4 \\ +0,434\,n'' & +0,0434\,\nu \\ -0,434\,n''(0,10)^4 & -0,0434\,\nu(10^{-10})^4 \end{array}\right\}}.$$

Pour des liquides deux fois plus dilués sous l'épaisseur λ, il faut, dans les formules précédentes, remplacer l par $\frac{1}{2}\lambda$, d'où

$$\begin{aligned} I_\lambda &= n(0,986)^{\frac{1}{2}\lambda} + n'(0,40)^{\frac{1}{2}\lambda} + n''(0,10)^{\frac{1}{2}\lambda} + \nu(10^{-10})^{\frac{1}{2}\lambda}, \\ &= n(0,993)^\lambda + n'(0,6325)^\lambda + n''(0,316)^\lambda + \nu(10^{-5})^\lambda, \end{aligned}$$

$$\int_0^\lambda I_\lambda\,d\lambda = \left\{\begin{array}{ll} 141,76\,n & + 2,181\,n' \\ -141,76\,n(0,993)^\lambda & -2,181\,n'(0,6325)^\lambda \\ +0,868\,n'' & +0,0868\,\nu \\ -0,868\,n''(0,316)^\lambda & -0,0868\,\nu(10^{-5})^\lambda \end{array}\right\}.$$

L'influence D_l de cette dilution (1 : 2) sur la décomposition effectuée sous une même épaisseur l (Chap. VI), abstraction faite de l'action chimique propre à la dilution, s'apprécie en prenant le rapport des valeurs $\int_0^l i\,dl$, de sorte que pour comparer les mélanges normaux et $\frac{1}{2}$ normaux en prenant le rapport de leurs fractions de décomposition, on aura

$$D_l = \int_0^l I\,dl : \int_0^l i\,dl.$$

La *transmission apparente* J_l pour l'épaisseur l de chlorure ferrique $\frac{1}{2}$ normal, appréciée en prenant pour témoin la décomposition dans 4^{mm} du mélange de liquides actifs $\frac{1}{2}$ normaux, se cal-

cule comme il a été indiqué au Chap. III, § II, p. 460. On a donc

$$J_l = \frac{\left\{\begin{array}{l}(0,986)^l\left[\begin{array}{l}141,76n\\ -141,76n(0,993)^k\end{array}\right] + (0,40)^l\left[\begin{array}{l}2,181n'\\ -2,181n'(0,6325)^k\end{array}\right]\\ +(0,10)^l\left[\begin{array}{l}0,868n''\\ -0,868n''(0,316)^k\end{array}\right] + (10^{-10})^l\left[\begin{array}{l}0,0868\nu\\ -0,0868\nu(10^{-5})^k\end{array}\right]\end{array}\right\}}{\left\{\begin{array}{l}\left[\begin{array}{l}141,76n\\ -141,76n(0,993)^k\end{array}\right] + \left[\begin{array}{l}2,181n'\\ -2,181n'(0,6325)^k\end{array}\right]\\ +\left[\begin{array}{l}0,868n''\\ -0,868n''(0,316)^k\end{array}\right] + \left[\begin{array}{l}0,0868\nu\\ -0,0868\nu(10^{-5})^k\end{array}\right]\end{array}\right\}}.$$

Dans l'application de toutes ces formules, il y faut remplacer n' par $(1 - n - n'' - \nu)$.

On a dressé ainsi des Tableaux numériques et graphiques, avec lesquels, en se donnant les trois coefficients (n, n'', ν), on trouve les résultats étudiés expérimentalement (Chap. III, IV, V). En voici des spécimens graphiques.

Fig. 12.

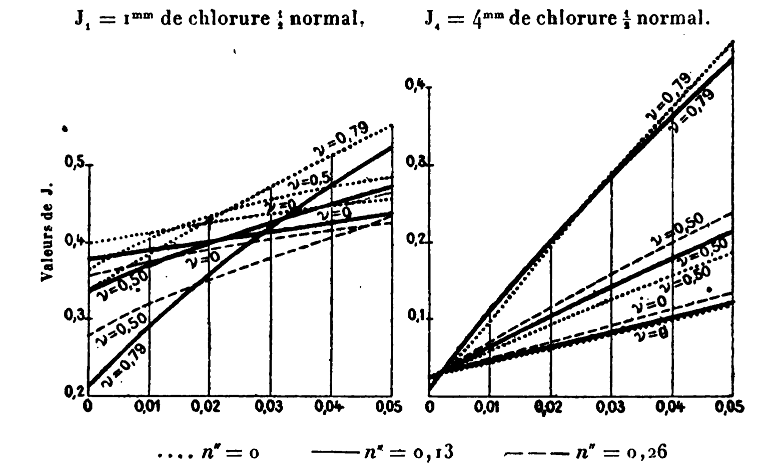
Rapports r entre les fractions de décomposition pour le mélange de liquides normaux.

r_1 = (rect. de 1 : rect. de 4). r_{65} = (rect. de 65 : rect. de 4),

.... $n'' = 0$ —— $n'' = 0,13$ ——— $n'' = 0,26$

Les longueurs horizontales représentent les valeurs de n.
Les hauteurs représentent les valeurs de r.

Transmissions apparentes J par le chlorure ½ normal en prenant pour témoin 4mm de mélange de liquides ½ normaux.



Les longueurs horizontales représentent les valeurs de n.
Les hauteurs représentent les valeurs de J.

II. — Inversement, on peut se proposer avec trois données de l'expérience telles que (J_4, r_1 et J_1), de calculer les coefficients (n, n'', ν) de la formule d'absorption correspondante.

Les formules précédentes permettent de résoudre ce problème par des systèmes d'équations du premier degré.

On a en effet, d'après ce qui précède, tous calculs faits :

$$\frac{1}{4} r_1 = \frac{0,3377\,n - 0,2640\,n'' - 0,6112\,\nu + 0,6546}{2,821\,n - 0,629\,n'' - 1,0196\,\nu + 1,063}$$

$$J_4 = \frac{3,678\,n - 0,0468\,n'' - 0,0469\,\nu + 0,0469}{2,109\,n - 0,9727\,n'' - 1,745\,\nu + 1,832}$$

$$J_1 = \frac{3,1532\,n - 0,6469\,n'' - 0,7328\,\nu + 0,7328}{2,109\,n - 0,9727\,n'' - 1,745\,\nu + 1,832}$$

On peut se servir aussi de Tableaux graphiques.

§ II. — APERÇU DES RÉSULTATS CORRESPONDANT AUX DIFFÉRENTES SITUATIONS ATMOSPHÉRIQUES.

On sait que la composition de la lumière du Soleil, qui nous arrive après avoir traversé l'atmosphère, n'est pas constante. L'absorption de la lumière blanche par notre réactif change donc suivant les conditions atmosphériques : dans une même journée, avec un ciel pur, elle change un peu suivant l'épaisseur atmosphérique traversée. Cette étude détaillée, que nous reprendrons dans un autre travail, est parallèle à celle que M. Crova a faite pour les radiations calorifiques du spectre solaire (1). Nous résumons seulement dans le Tableau ci-après, pour les principaux problèmes étudiés dans le Mémoire actuel, les résultats généraux de l'expérience. De fait, lorsque l'on est dans la belle saison, avec un ciel pur, entre 10^h et 3^h, les variations sont très restreintes (formules B et C).

Dans ces recherches, le photopolarimètre de M. Cornu est un guide précieux parce qu'il donne une appréciation rapide de l'état de l'atmosphère.

Avec les lumières colorées, la situation atmosphérique change également l'absorption, en modifiant la proportion relative des différentes radiations. Les variations paraissent surtout importantes pour la lumière jaune, car elle ne contient qu'une petite quantité de radiations ayant une action chimique intense. Le deuxième Tableau résume l'ensemble des observations faites sur ce sujet.

Les transmissions *i* et J sont exprimées par leur rapport à *cent* de lumière incidente.

---

(1) M. CROVA, *Annales de Chimie et de Physique*, de 1877 à 1893, t. XI, XIX, XXIX de la 5e série; XIV, XX, XXI, XXV, XXVI, XXIX de la 6e série. — *Voir* aussi : Rapport de M. VIOLLE sur la radiation (*Annales de Chimie et de Physique*, juillet 1889), M. ABNEY, *Philosophical Transactions*, 1893, Notice de M. Janssen dans l'*Annuaire du Bureau des Longitudes*, de 1895.

Transmissions élémentaires pour $Fe^2Cl^3 = 2^{lit}$.							Transmissions apparentes pour $Fe^2Cl^3 = 2^{lit}$.							Rapports entre les décompositions pour ($Fe^2Cl^3 + C^2O^3,HO = 2^{lit}$).				Influence de la dilution.		Intensité moyenne $\frac{1}{l}\int_1^l i\,dl$.	
$i_{0,4}$.	$i_{0,5}$.	i_1.	i_4.	i_{10}.	i_{25}.	i_{65}.	$J_{0,4}$.	$J_{0,5}$.	J_1.	J_4.	J_{10}.	J_{25}.	J_{65}.	r_1.	r_{10}.	r_{25}.	r_{65}.	D_1.	D_4.	4mm N.	4mm ½ N.
LUMIÈRE BLANCHE.																					
(A) Absorptions exceptionnelles, par un ciel extraordinairement pur et transparent. $i_1 = 0,0035(0,986)^l + 0,0065(0,40)^l + 0,065(0,10)^l + 0,925(10^{-10})^l$,																					
3,4	2,8	1,3	**0,4**	0,3	0,2	0,1	27,3	24,0	**14,9**	**8,3**	7,5	6,1	3,5	**3,30**	0,49	0,27	0,15	1,74	1,82	0,022	0,040
(B) Grandes absorptions dans la belle saison : ciel très pur. $i_1 = 0,0081(0,986)^l + 0,0319(0,40)^l + 0,13\ (0,10)^l + 0,83\ (10^{-10})^l$,																					
8,2	6,9	3,4	**0,9**	0,7	0,6	0,3	42,7	38,0	**24,2**	**11,6**	10,2	8,2	4,7	**2,93**	0,51	0,30	0,18	1,58	1,74	0,040	0,069
(C) Grandes absorptions dans la belle saison : ciel pur; formule ordinaire admise dans le Mémoire actuel. $i_1 = 0,010\ (0,986)^l + 0,070\ (0,40)^l + 0,13\ (0,10)^l + 0,79\ (10^{-10})^l$,																					
11,0	9,5	5,1	**1,1**	0,9	0,7	0,4	49,7	44,8	**29,2**	**11,6**	9,9	8,0	4,6	**2,76**	0,51	0,30	0,18	1,50	1,71	0,051	0,087
(D) Absorptions moyennes : situation intermédiaire, fréquente en automne et en hiver. $i_1 = 0,024\ (0,986)^l + 0,111\ (0,40)^l + 0,195(0,10)^l + 0,67\ (10^{-10})^l$,																					
17,9	15,6	8,6	**2,5**	2,1	1,7	1,0	57,6	52,7	**36,7**	**18,2**	15,8	12,8	7,3	**2,48**	0,56	0,36	0,24	1,42	1,61	0,081	0,131
(E) Faibles absorptions en hiver, avec de grandes épaisseurs atmosphériques, un ciel blanc, un soleil assez pâle. $i_1 = 0,0357(0,986)^l + 0,0813(0,40)^l + 0,26\ (0,10)^l + 0,623(10^{-10})^l$,																					
19,5	16,9	9,4	**3,6**	3,1	2,5	1,4	58,6	53,8	**39,0**	**24,2**	21,7	17,5	10,0	**2,38**	0,61	0,43	0,29	1,42	1,55	0,091	0,142
(F) Faibles absorptions en hiver, avec de grandes épaisseurs atmosphériques, un ciel blanc, un soleil pâle. $i_1 = 0,050\ (0,986)^l + 0,190\ (0,40)^l + 0,26\ (0,10)^l + 0,50\ (10^{-10})^l$,																					
28,5	25,2	15,0	**5,2**	4,4	3,5	2,0	64,9	60,0	**43,9**	**24,2**	21,2	17,2	9,8	**2,24**	0,61	0,42	0,29	1,35	1,53	0,133	0,203
(G) Très faibles absorptions en hiver, avec de très grandes épaisseurs atmosphériques, un ciel très blanc, un soleil très pâle : ombre peu sensible. $i_1 = 0,060\ (0,986)^l + 0,08\ (0,40)^l + 0,39\ (0,10)^l + 0,47\ (10^{-10})^l$,																					
27,0	23,3	13,0	**5,9**	5,2	4,2	2,4	62,0	57,2	**43,0**	**30,1**	27,2	22,0	12,5	**2,24**	0,67	0,48	0,34	1,39	1,50	0,127	0,190

Transmissions élémentaires pour $Fe^2Cl^3 = 2^{lit}$.							Transmissions apparentes pour $Fe^2Cl^3 = 2^{lit}$.							Rapports entre les décompositions pour ($Fe^2Cl^3 + C^2O^3HO = 2^{lit}$).				Influence de la dilution.	
$i_{0,4}$.	$i_{0,5}$.	i_1.	i_4.	i_{10}.	i_{25}.	i_{65}.	$J_{0,4}$.	$J_{0,5}$.	J_1.	J_4.	J_{10}.	J_{25}.	J_{65}.	r_1.	r_{10}.	r_{25}.	r_{65}.	D_1.	D_4.
LUMIÈRE VERTE (verres verts).																			
Grandes absorptions dans la belle saison : formule admise dans le Mémoire actuel.																			
$i_1 = 0,06(0,986)^t + 0,35(0,40)^t + 0,39(0,10)^t + 0,20(10^{-10})^t$,																			
45,8	40,4	23,8	**6,6**	5,2	4,2	2,4	66,1	60,7	**42,6**	**19,6**	16,8	13,6	7,7	**2,30**	0,57	0,37	0,24	1,31	1,57
Faibles absorptions dans la saison froide : grandes épaisseurs atmosphériques.																			
$i = 0,16(0,986)^t + 0,45(0,40)^t + 0,39(0,10)^t + 0 \times (10^{-10})^t$,																			
62,6	56,7	37,7	**16,3**	13,9	11,3	6,4	74,4	70,1	**55,1**	**34,6**	30,7	24,9	14,2	**1,91**	0,68	0,51	0,36	1,24	1,41
LUMIÈRE JAUNE (chromate de potasse).																			
Grandes absorptions dans la belle saison.																			
$i = 0,57(0,986)^t + 0,43(0,40)^t$,																			
86,5	83,8	73,4	**55,0**	49,5	40,1	22,8	91,6	90,0	**83,5**	**70,8**	64,6	52,1	29,7	**1,27**	0,87	0,72	0,57	1,07	1,15
Absorptions ordinaires : formule admise dans le Mémoire actuel.																			
$i = 0,70(0,986)^t + 0,30(0,40)^t$,																			
90,4	88,5	81,0	**66,9**	60,8	49,2	28,0	94,4	93,3	**88,9**	**79,3**	74,0	58,1	33,4	**1,47**	0,90	0,76	0,61	1,05	1,09
Faibles absorptions dans la saison froide : grandes épaisseurs atmosphériques.																			
$i = 0,77(0,986)^t + 0,33(0,40)^t$,																			
92,5	91,0	85,1	**73,4**	66,9	54,1	30,8	95,8	94,9	**91,5**	**83,4**	76,4	61,2	35,2	**1,43**	0,91	0,81	0,63	1,04	1,07

CHAPITRE X.

MESURE DE L'INTENSITÉ DE LA LUMIÈRE PAR L'ACTION CHIMIQUE PRODUITE.

Plus la lumière est intense, plus rapide est la transformation chimique. Il s'agit d'établir une relation précise entre la cause et l'effet.

§ I. — Interprétation rationnelle des phénomènes.

Pour simplifier, supposons d'abord que notre réactif soit dans une cuve infiniment mince.

Même pour cette expérience idéale, on peut objecter que la réaction étudiée ici est *exothermique* [1], c'est-à-dire dégage de la chaleur, et que, dès lors, une certaine portion de la masse se décompose par suite de cette chaleur dégagée, qui entraîne la décomposition des particules voisines. Si la lumière n'avait qu'un rôle analogue à celui d'une allumette qui servirait à incendier un bûcher, il n'y aurait plus de relation de cause à effet.

En fait, dans la réaction étudiée ici, il n'en est pas ainsi. Elle a lieu dans un milieu très dilué ou la chaleur produite se dissémine immédiatement ; la température atteinte est très inférieure à celle où, dans l'obscurité, on aurait une décomposition sensible ; enfin, on a constaté que la transformation cesse aussitôt après la suppression de la lumière. La réaction a une marche parfaitement régulière ; elle s'effectue suivant un *régime permanent*.

L'énergie rayonnante de l'éther qui propage la lumière se transmet en partie aux particules martérielles et produit deux effets distincts. Le premier est l'absorption

---

(1) On peut admettre $23^{cal},5$ pour la réaction à l'état dissous (*Ann. de Chimie et de Physique,* 5e série, t. XXVII, p. 427; 1882) :

$$2\,Fe^2Cl^3 + C^4H^2O^8 = FeCl + 2\,HCl + 4\,CO^2.$$

physique de la lumière, considérable avec notre milieu coloré et se traduisant par une élévation de température Le second effet, plus profond, est une transformation chimique exothermique. Cette transformation, ne se produisant sensiblement pas à froid dans l'obscurité, n'a lieu que parce que la communication des mouvements vibratoires brise, suivant l'expression de M. Berthelot, certains liens qui empêchaient les molécules de réagir entre elles ; ce *travail préliminaire* que réalise la lumière correspond donc, à lui seul, à une certaine consommation d'énergie qu'on peut appeler l'*absorption chimique* et qui, même très faible, est, comme première approximation, proportionnelle à l'intensité lumineuse (Chap. IV, p. 468). Mais, d'autre part, c'est grâce à ce travail préliminaire, sans cesse répété, que se fait la décomposition chimique; celle-ci lui est donc proportionnelle, et par suite à l'intensité lumineuse.

Ce rôle *excitateur* de la lumière, dans la réaction exothermique étudiée ici, peut être comparé au mécanisme du tiroir dans une machine à vapeur bien réglée; la marche du tiroir peut être confiée à un manœuvre ou à un moteur spécial et exige un petit travail. Dans un régime permanent, la marche et le rendement du grand appareil dépendent de ce petit travail, lui sont consécutifs et sont en relation directe avec lui.

Ces considérations montrent comment, dans le cas actuel, on peut vraiment mesurer l'intensité lumineuse par la décomposition chimique. On ne le pourrait plus si avec une lumière extraordinairement intense, cette réaction prenait une allure explosive [1].

---

[1] Il est possible aussi, suivant une remarque de M. Janssen, qu'avec des lumières trop faibles, la consommation d'énergie soit tellement petite qu'elle ne puisse plus produire de travail préliminaire, de même qu'un enfant ne pourrait pas manœuvrer la soupape d'une machine à vapeur; alors, il n'y aurait plus de réaction, même pour un temps très long.



Pour reconnaître s'il y a proportionnalité entre l'intensité lumineuse et la décomposition chimique, j'emploie un système de deux prismes de Nicol de grandes dimensions qui appartiennent à l'Ecole Polytechnique et que M. Cornu a bien voulu mettre à ma disposition. On peut ainsi, par une rotation convenable, faire varier en proportions connues l'intensité lumineuse arrivant sur le réactif et, pour chaque intensité, on mesure sa décomposition.

L'expérience est longue (car les prismes arrêtent beaucoup de lumière). Il faut donc tenir compte des variations d'intensité de la lumière naturelle. On détermine ces corrections en exposant de temps en temps directement au soleil un mélange de liquides actifs et en mesurant chaque fois sa décomposition.

Voici les rapports obtenus pendant de très belles journées, où ces corrections étaient minimes :

17 août 1895 :	essai chimique	0,54	au lieu de	0,50
10 sept. 1895 :	»	0,241	»	0,25
15 sept. 1895 :	»	0,146	»	0,125

Il y a donc sensiblement proportionnalité.

§ II. — Méthode de calcul.

En prenant les décompositions observées comme données expérimentales, il faut les ramener, par le calcul, à ce qu'elles seraient sous une épaisseur infiniment petite; on passe ainsi des intensités apparentes aux intensités réelles.

Rappelons tout d'abord que nous avons pris, pour définition de l'unité lumineuse (Chap. III), la décomposition de l'unité de poids du mélange actif, en choisissant cette unité assez petite pour que, quelle que soit la concentration de la dissolution, l'absorption physique de la lumière, en traversant cette quantité de matière, soit négligeable. Suivant que cette décomposition se fera en une ou deux minutes, l'intensité lumineuse sera 1 ou $\frac{1}{2}$.

Ne considérons que les premiers moments de la réaction.

Cuves rectangulaires de diverses épaisseurs. — Précisons le calcul en nous reportant aux Chapitres III et IV. Jusqu'ici, les expériences étant simultanées nous supposions l'intensité de la lumière incidente égale à l'unité. Pour généraliser, appelons M son intensité, qui est la

somme des intensités des radiations simples ; elle est donc à l'entrée et à la sortie du trajet l dans notre réactif :

$$M = M(n + n' + n'' + \ldots),$$
$$Mi = M(na^l + n'a'^l + \ldots).$$

La quantité S de matière décomposée *pendant une minute* étant la somme des décompositions dans chaque tranche dl a pour expression, σ étant une constante,

$$S = \sigma M \int_0^l i\,dl,$$

d'où

$$M = \frac{1}{\sigma} \frac{\frac{1}{l} S}{\frac{1}{l} \int_0^l i\,dl}.$$

L'expérience donne la décomposition moyenne $\frac{1}{l}$ S en une minute, car elle est proportionnelle à la fraction de décomposition $\frac{y}{p}$, c'est-à-dire au rapport entre la décomposition observée et la décomposition possible.

Les valeurs de $\frac{1}{l} \int_0^l l\,dl$ ont été calculées (Chapitre IV), en partant de la formule de transmission adoptée pour la belle saison ; c'est l'intensité lumineuse moyenne.

En résumé, on calculera l'intensité de la lumière en *divisant la décomposition moyenne effectuée en une minute dans l'épaisseur l par l'intensité moyenne de la lumière dans ce même trajet.*

Le phénomène est ainsi réduit à ce qu'il serait dans une tranche infiniment mince et l'on peut *caractériser l'intensité lumineuse par la fraction de décomposition qui y serait observée en une minute avec le mélange de liquides actifs normaux* (28^{gr} de fer par litre du mélange).

Comme *criterium*, si les expériences faites avec des cuves rectangulaires de différentes dimensions sont simultanées, on devra arriver à des nombres identiques.

Cuves rectangulaires contenant des mélanges actifs de diverses dilutions. — Supposons deux cuves rectangulaires semblables infiniment minces remplies respectivement de mélanges de liquides actifs normaux et $\frac{1}{2}$ normaux ; s'il n'y avait pas une différence d'action chimique, la lumière, rencontrant un poids de mélange actif moitié moindre dans la seconde cuve que dans la première, y décomposerait un poids moitié moindre, mais la fraction de décomposition serait la même dans les deux cas. En réalité, d'après les expériences du Chapitre VI, un excès d'eau active la décomposition. Si c est l'action chimique de la dilution considérée comparée à celle du mélange de liquides normaux, la formule précédente deviendra

$$M = \frac{1}{c}\frac{1}{\sigma}\frac{1}{l}S : \frac{1}{l}\int_0^l i\,dl.$$

§ III. — Données numériques sur les variations d'intensite de la lumière solaire a la surface de la terre.

Appliquons cette méthode aux expériences déjà citées. Les variations de l'absorption influent ici très notablement sur les résultats du calcul.

Ce Mémoire n'ayant pas le but d'un Travail de Météorologie, nous donnerons seulement des spécimens correspondant à des états atmosphériques définis presque extrêmes : un ciel pur pendant la belle saison et un Soleil d'hiver donnant encore une ombre notable (*Voir* Chap. IX, § II). Les formules de transmission admises pour ces deux situations extrêmes sont

$$i = 0{,}010\ (0{,}986)^l + 0{,}07\ (0{,}40)^l + 0{,}13\,(0{,}10)^l + 0{,}79\ (10^{-10})^l,$$
$$i = 0{,}0357\,(0{,}986)^l + 0{,}0813\,(0{,}40)^l + 0{,}26\,(0{,}10)^l + 0{,}623\,(10^{-10})^l,$$

On a pour le mélange de liquides actifs normaux :

$$s = \frac{1}{l}\int_0^l i\,dl \left\{ \begin{array}{llll} 1^{\text{re}} \text{ formule : pour } l = 1^{\text{mm}}, & 0{,}141 ; & \text{et pour } l = 4^{\text{mm}}, & 0{,}051 \\ 2^{\text{e}} \quad » & » \quad 0{,}217 ; & » & 0{,}091 \end{array} \right.$$

Fractions de décomposition par minute pour le mélange de liquides normaux exposés à la lumière solaire dans des cuves rectangulaires de diverses épaisseurs.

J_4 = transmission apparente par 4mm de chlorure $\frac{1}{2}$ normal (témoin 4mm du mélange de liquides actifs $\frac{1}{2}$ normaux).
r_1 = rapport des fractions de décomposition avec 1mm et 4mm du mélange de liquides normaux.
ε = épaisseur atmosphérique traversée (rapport à l'épaisseur verticale).
p = proportion de lumière polarisée à 90° du soleil (photopolarimètre).

Expériences avec des cuves rectangulaires d'épaisseurs		Calcul. — Cuve infiniment mince d'après		Dates des expériences et état atmosphérique.				
$l = 1^{mm}$.	$l = 4^{mm}$.	$l = 1^{mm}$.	$l = 4^{mm}$.		J_4.	r_1.	ε.	p.
				Expériences dans la belle saison. Théorie :	0,116	2,76	»	»
				(On peut rapprocher de ces expériences celles du Chapitre V, où K indique l'intensité lumineuse).				
0,039	0,014	0,27	0,27	12 juin 1889 : beau soleil.	»	2,77	1,15	»
0,040	0,015	0,28	0,29	18 septembre 1889 : admirable temps.	»	2,71	1,5	»
0,032	0,011	0,23	0,21	29 octobre 1889 : ciel pur.	»	2,96	2,3	»
0,033	0,012	0,23	0,24	29 mars 1890 : très beau temps.	0,15	2,64	1,9	»
0,045	0,016	0,32	0,31	16 mai 1890 : très beau temps.	»	2,81	1,3	»
0,040	0,014	0,28	0,28	25 juin 1890 : beau temps.	»	2,81	1,4	»
0,034	0,012	0,24	0,23	9 septembre 1890 : admirable temps.	0,10	2,96	1,5	»
0,033	0,011	0,23	0,22	13 septembre 1890 : beau temps.	»	2,93	1,9	»
0,037	0,014	0,26	0,26	14 septembre 1890 : admirable temps.	»	2,75	1,7	»
0,019	0,007	0,13	0,13	18 février 1891 : brume générale.	0,15	2,81	2,2	»
0,010	0,004	0,07	0,07	28 février 1891 : soleil assez pâle.	»	2,75	2,6	»
0,030	0,012	0,21	0,23	5 mars 1891 : très beau temps.	0,09	2,61 ?	2,0	»
0,025	0,008	0,18	0,16	14 mars 1891 : fond du ciel blanc.	0,13	2,97	1,9	»
0,031	0,011	0,22	0,22	25 septembre 1891 : admirable temps.	»	2,92	1,5	»
0,029	0,010	0,21	0,20	8 avril 1892 : ciel blanchâtre.	0,14	2,89	1,5	0,40
0,032	0,011	0,23	0,22	31 août 1894 : très beau temps.	0,14	2,85	1,6	0,50
				Expériences en plein hiver : temps pâles. Théorie :	0,24	2,38	»	»
0,008	0,004	0,04	0,04	19 décembre 1891 : beau temps froid (— 1°,5).	0,30	2,41	4,2	0,47
0,010	0,004	0,05	0,05	2 décembre 1893 : température 4°,5.	»	2,39	4,0	»
0,003	0,001	0,015	0,015	23 décembre 1893 : ombre faible.	0,23	2,48	5,0	0,14
0,009	0,004	0,04	0,04	8 janvier 1894 : température 2°,5.	0,27	2,45	4,0 ?	0,21

On voit que, dans chaque expérience, les intensités déduites des cuves de 1mm et 4mm par le calcul sont égales.

Fraction de décomposition par minute pour les mélanges de liquides de diverses dilutions exposés à la lumière solaire dans des cuves rectangulaires de 4^{mm}.

J_4 = transmission apparente par 4^{mm} de chlorure $\frac{1}{2}$ normal, en prenant pour témoin 4^{mm} du mélange de liquides actifs $\frac{1}{2}$ normaux.
r_1 = rapport des fractions de décomposition avec 1^{mm} et 4^{mm} du mélange de liquides normaux.
ε = épaisseur atmosphérique traversée (rapport à l'épaisseur verticale).
p = proportion de lumière polarisée à 90° du soleil (photopolarimètre).

Expérience. — Fraction de décomposition observée par minute. $\frac{y}{p}=\frac{1}{l}S$ — Mélange de liquides: norm.	$\frac{1}{2}$ N.	$\frac{1}{4}$ N.	Calcul — Cuve infiniment mince : liquides normaux $M=\frac{1}{c}\frac{1}{l}S:\frac{1}{l}\int_0^l idl$ d'après les expériences avec liquides: norm. $c=1$	$\frac{1}{2}$ N. $c=1,275$	$\frac{1}{4}$ N. $c=1,52$	Dates des expériences et état atmosphérique.	J_4.	r_1.	ε.	p.
						Expériences dans la belle saison.				
			$s=0,051$.	$s=0,087$.	$s=0,141$.	Valeurs théoriques :	0,116	2,66	»	»
0,014	**0,030**	**0,049**	0,27	0,27	0,23	12 juin 1889 : beau soleil.	»	2,77	1,15	»
0,015	**0,031**	»	0,29	0,28	»	26 sept. 1889 : beau ciel bleu.	»	2,53	1,6	»
0,012	**0,023**	**0,040**	0,23	0,21	0,19	27 oct. 1889 : ciel bleu.	»	2,75	2,1	»
»	**0,037**	»	»	0,33	»	16 mai 1890 : très beau temps.	0,14	2,81	1,3	»
»	**0,030**	»	»	0,27	»	9 sept. 1890 : admirable temps.	0,10	2,96	1,8	»
0,006	**0,012**	»	0,11	0,11	»	27 févr. 1891 : un peu de nébulosité.	0,13	3,01	2,0	»
0,009	**0,018**	**0,033**	0,18	0,16	0,15	7 mars 1892 : très froid (air à 3°,5).	»	2,99	1,7	»
0,009	**0,021**	»	0,17	0,19	»	15 sept. 1893.	0,13	»	1,4	0,41
						Expériences en plein hiver : temps pâles.				
			$s=0,091$.	$s=0,142$.	$s=0,217$.	Valeurs théoriques :	0,24	2,38	»	»
0,004	»	**0,013**	0,04	»	0,04	19 déc. 1891 : beau temps froid (—1°,5).	0,30	2,41	4,2	0,47
0,002	**0,003**	**0,004**	0,016	0,016	0,013	21 déc. 1891 : beau temps (— 1°,5)	0,27	2,57	6,5	0,34
0,001	**0,002**	»	0,015	0,013	»	23 déc. 1893 : ombre faible.	0,23	2,48	5,0	0,14
0,004	**0,007**	»	0,04	0,04	»	8 janv. 1894 : température, 2°,5.	0,27	2,45	4,0	0,21

La lettre c indique le coefficient d'action chimique propre à chaque dilution (Chap. VI, § IV.).

La lettre s indique l'intensité lumineuse moyenne $\frac{1}{l}\int_0^l i\,dl$ calculée pour chaque dilution.

§ IV. — Comparaison entre les vitesses des décompositions effectuées par la lumière et par la chaleur.

On vient de voir qu'avec le Soleil des beaux jours d'été, *dans une cuve infiniment mince,* il y a environ les 0,3 du mélange de liquides normaux décomposés par minute : la température observée pour ce liquide est de 40° environ.

Dans l'obscurité à 100°, la *décomposition, indépendante de la forme du vase*, est de 0,16 par heure, soit 0,003 par minute. La réaction s'accélère avec la température suivant une loi qui a été déterminée (*Annales de Chimie et de Physique,* novembre 1893, p. 307) : en l'appliquant, on trouve 139° pour la température où la décomposition serait 0,3 par minute.

L'abaissement de la température de la réaction sous l'influence de la lumière solaire, pour une même vitesse, est ainsi d'une *centaine de degrés*.

§ V. — Comparaisons des intensités lumineuses des différentes couleurs.

On peut appliquer la même méthode à chacune des lumières colorées formant la lumière naturelle du Soleil : des expériences *simultanées* donneront leurs rapports à celle-ci pour différentes situations atmosphériques.

Expériences de M. Marchand. — Elles montrent que, *pour le mélange de chlorure ferrique et d'acide oxalique, c'est vers les radiations bleues (entre les raies* F *et* G) *qu'a lieu le maximum d'action chimique :* elle perd plutôt qu'elle ne gagne en allant du côté du violet. Cette réaction diffère, sous ce rapport, de beaucoup d'autres où le maximum va jusqu'à l'ultra-violet (chlorure d'argent : chlore et hydrogène, etc.).

Voici la moyenne de cinq essais de $12^h 30^m$ à $1^h 30^m$ les 30 juillet, 12, 17, 18 et 19 août 1872. (Livre intitulé : *Étude sur la forme chimique contenue dans la lumière du Soleil*, p. 51.)

La lumière était décomposée par un prisme en flint blanc. Les rayons colorés agissaient sur le mélange actif placé dans de petits tubes en verre de 6^{mm} de diamètre intérieur. On mesurait l'augmentation de pression produite dans ces tubes par le gaz dégagé.

Tubes.	Couleur.	Pression.	Total.		Rapport.
		mm			
Nos 1 et 2.	Rouge	2,6 et 3,1	6 qui	: 1551 =	0,003
3.	Rouge-orangé.	4,2	10	»	0,006
4.	Orangé.......	5,7			
5.	Jaune........	43,1	43	»	0,028
6.	Vert.........	134,1	134	»	0,086
7 et 8.	Bleu.........	278,0 et 337,8	616	»	0,397
9.	Indigo.......	370,0	370	»	0,239
10, 11, 12.	Violet	214,1; 75,9; 31,2	321	»	0,207
13.	Ultra-violet ..	18,2	52	»	0,034
14 et 15.	» ..	8,8 et 8,3			
16 et 17.	» ..	6,2 et 5,2			
18, 19, 20.	» ..	2,0; 2,0; 1,4			
		1551,0			1,000

Ces résultats doivent être corrigés en tenant compte de l'absorption; pour le bleu, où elle est considérable, l'intensité indiquée devrait être beaucoup augmentée.

Expériences en tenant compte de l'absorption. — Parmi mes propres expériences, je ne citerai que des spécimens correspondant aux deux extrémités du spectre pour les radiations bleue et jaune.

Les mélanges actifs étaient exposés simultanément, les uns à la lumière naturelle, les autres aux lumières colorées. Les dosages donnaient les fractions de décomposition par minute : on prenait leur rapport à celle de la lumière blanche. On passe aux cuves infiniment minces (§ 1, p. 527), en divisant la fraction de décomposition par l'intensité moyenne dans la cuve considérée :

Expérience. — Rapport des fractions de décomposition en une minute à celle de la lumière naturelle.

Calcul. — Rapport des intensités lumineuses à celle de la lumière naturelle dans des cuves infiniment minces.

Dates et état atmosphérique.

J_4 = Transmission apparente par 4^{mm} de chlorure $\frac{1}{2}$ normal (témoin 4^{mm} du mélange de liquides actifs $\frac{1}{2}$ normaux) : 11,6 d'après la formule.

r_1 = Rapport des fractions de décomposition avec 1^{mm} et 4^{mm} du mélange de liquides normaux : 2,76 d'après la formule.

ε = Épaisseur atmosphérique traversée exprimée par son rapport à l'épaisseur suivant la verticale.

Expérience. Bleu. Verre bleu.	Expérience. Bleu. 25^{mm} eau céleste.	Expérience. Jaune. 25^{mm} chromate de potasse.	Calcul. Bleu. Verre bleu.	Calcul. Bleu. 25^{mm} eau céleste.	Calcul. Jaune. 25^{mm} chromate de potasse.	Dates et état atmosphérique.	J_4.	r_1.	ε.
Expériences avec des rectangles de 1^{mm} : mélange de liquides $\frac{1}{10}$ normaux.									
»	»	**0,010**	»	»	0,006	14 mars 1890; très beau temps.	»	2,73	1,6
0,42	**0,45**	»	0,47	0,50	»	1er juin 1890; très beau temps.	»	»	1,1
»	»	**0,017**	»	»	0,009	14 septembre 1890; temps admirable.	»	2,75	1,7
»	»	**0,005**	»	»	0,003	22 octobre 1890; ciel bleu.	»	»	2,0
0,39	**0,42**	»	0,44	0,47	»	4 novembre 1890.	»	»	4,0
Expériences avec des rectangles de 4^{mm} : mélange de liquides $\frac{1}{2}$ normaux.									
»	»	**0,051**	»	»	0,005	15 octobre 1889 : très beau temps.	»	»	1,9
»	»	**0,065**	»	»	0,007	3 août 1893.	16	»	1,4
»	»	**0,068**	»	»	0,007	4 septembre 1893.	»	»	1,4
Expériences avec des rectangles de 1^{mm} : mélange de liquides normaux.									
0,31	»	»	0,48	»	»	23 juin 1889.	»	»	1,1
0,29	»	»	0,44	»	»	25 juin 1889.	»	2,68	1,1
Expériences avec des rectangles de 4^{mm} : mélange de liquides normaux.									
0,21	»	»	0,38	»	»	8 novembre 1890.	»	3,02	3,5
0,28	»	»	0,50	»	»	28 octobre 1891.	»	3,00	2,2

Des expériences semblables, faites avec des verres rouges, n'indiquent qu'une réaction insignifiante. Les intensités lumineuses moyennes adoptées pour le calcul sont indiquées page suivante.

Cuves rectangulaires de	Mélanges de liquides actifs.	Intensité moyenne $\frac{1}{l}\int_0^l i\,dl$.			Rapports entre ces intensités moyennes.		
		Blanc.	Bleu.	Jaune.	Blanc.	Bleu.	Jaune.
min							
1	$\frac{1}{10}$ normaux	0,502	0,448	0,981	1	0,89	1,96
4	$\frac{1}{2}$ »	0,087	0,052	0,832	1	0,60	9,56
1	normaux	0,141	0,092	0,891	1	0,65	6,33
4	normaux	0,051	0,029	0,762	1	0,56	14,94

Ces intensités moyennes sont calculées (Chap. IV) d'après les formules de transmission admises pour le chlorure ferrique $\frac{1}{2}$ normal :

Blanc.. $i = 0,010(0,986)^l + 0,07\ (0,40)^l + 0,13\ (0,10)^l + 0,79(10^{-10})^l$,
Bleu... $i = 0,002(0,986)^l + 0,033(0,40)^l + 0,075(0,10)^l + 0,89(10^{-10})^l$,
Jaune.. $i = 0,70\ (0,996)^l + 0,30\ (0,40)^l$.

On a vu que la composition de la lumière solaire peut éprouver des variations assez notables (Chap. IX, § II). Avec un état du ciel correspondant à d'autres absorptions, les résultats ci-dessus subiraient des modifications assez importantes.

Il résulte de là, soit d'après l'expérience, soit d'après la théorie, que le rapport entre les fractions de décomposition, effectuées avec deux radiations données, varie avec l'épaisseur du liquide actif traversé : l'inégalité entre deux couleurs pourrait même s'intervertir en prenant des épaisseurs suffisamment grandes ; car alors le jaune, par exemple, persiste presque intact, tandis que le bleu est presque entièrement absorbé.

Relations entre les intensités lumineuses des différentes radiations et leur loi d'absorption. — Ces mêmes intensités lumineuses des différentes radiations comparées avec la lumière blanche naturelle au point de vue chimique devraient pouvoir se déduire des lois d'absorption. Nous avons trouvé, par expérience, pour la lumière naturelle

$$i_l = 0,010(0,986)^l + 0,07(0,40)^l + 0,13(0,10)^l + 0,79(10^{-10})^l,$$

Il en résulte qu'une radiation correspondant à la loi

d'absorption $(0,986)^l$ aura pour intensité les 0,010 de la lumière naturelle : avec $(0,40)^l$, les 0,07, etc., puisque cette intensité est donnée par la décomposition dans les cuves infiniment minces où $l = 0$.

Donc, si l'on admet pour la lumière jaune

$$i = 0,70(0,986)^l + 0,30(0,40)^l,$$

son intensité lumineuse, relativement à la lumière naturelle, sera

$$i_0 = 0,70 \times 0,010 + 0,30 \times 0,07 = 0,028.$$

De même, avec la lumière bleue

$$i = 0,002(0,986)^l + 0,0033(0,40)^l + 0,075(0,10)^l + 0,89(10^{-10})^l,$$
$$i_0 = 0,002 \times 0,010 + 0,033 \times 0,07 + 0,075 \times 0,13 + 0,89 \times 0,79 = 0,715.$$

Nous avons trouvé à peu près pour intensités

Jaune............	0,01	au lieu de	0,028
Bleu.............	0,50	»	0,715

La différence vient sans doute de ce que, au lieu d'opérer dans le spectre, nous nous sommes servi d'écrans colorés, qui absorbent une partie de l'intensité des radiations qu'ils transmettent.

CHAPITRE XI.

RÉSUMÉ GÉNÉRAL

Les expériences coordonnées dans ce Mémoire, quoique faites pour une réaction particulière, fournissent des données générales sur l'action chimique de la lumière et sur sa comparaison à celle de la chaleur : elles constituent une *méthode rationnelle de recherches* pour beaucoup de cas analogues.

I. Dans le Chapitre I, nous avons indiqué l'organisation générale des expériences et rappelé les travaux antérieurs.

II. Dans le Chapitre II, nous avons décrit des expériences préalables dont le but principal était de savoir si la décomposition chimique effectuée par la lumière n'est pas influencée par les circonstances antérieures.

La décomposition cesse immédiatement après l'action de la lumière, à tel point qu'en faisant agir la lumière d'une manière soit continue, soit discontinue, le résultat est le même pour une même durée totale d'insolation.

Il n'y a pas sensiblement de retard au début.

L'insolation préalable des deux réactifs n'augmente pas sensiblement la vitesse de décomposition de leur mélange lorsqu'on le soumet ensuite soit à l'action de la lumière, soit à celle de la chaleur.

La température à laquelle est maintenu le mélange actif entre 0° et 50°, n'a qu'une action très minime sur la décomposition pour une même intensité solaire.

Ces résultats peuvent être particuliers au mélange d'acide oxalique et de chlorure ferrique, mais ils simplifient la discussion des expériences faites avec ce réactif.

III. Dans le Chapitre III, nous avons déterminé l'absorption de lumière exercée par le milieu sensible sur lui-même. Elle est très considérable, à cause de sa coloration, ce qui permet précisément une étude approfondie.

L'acide oxalique étant transparent, ainsi que nous l'avons vérifié par expérience, l'absorption des mélanges actifs d'acide oxalique et de chlorure ferrique est la même que celle des mélanges semblables d'eau et de chlorure ferrique. Cette absorption a pu être mesurée par une méthode chimique en prenant pour témoin le mélange actif lui-même qui, par sa décomposition plus ou moins grande, indique l'intensité de la lumière qu'il reçoit.

Les résultats de l'expérience ont été coordonnés par

une formule à quatre termes, basée sur la loi connue de la transmission de la lumière :

$$i = na^{l} + n'a'^{l} + n''a''^{l} + \nu\alpha^{l}.$$

On n'emprunte réellement à l'expérience que trois nombres n, n', n'' (puisque $n + n' + n'' + \nu = 1$) : ce sont les coefficients d'intensité qui définissent la *qualité* de la lumière. Cela revient, à titre d'approximation, à considérer la lumière employée comme composée de quatre radiations simples choisies pour types et définies par leurs transmissions a, a', ...

Avec des dissolutions diversement étendues, on constate que, dans les limites employées (de 28^{gr} à $2^{gr},8$ de fer par litre), il faut, pour une même transmission, prendre des épaisseurs proportionnelles aux dilutions.

Le chlorure ferrique étant jaune sous de faibles épaisseurs, rouge sous de plus grandes, la lumière jaune ne subit que de très faibles pertes : la lumière bleue est au contraire absorbée dès les premières couches : c'est ce que l'expérience confirme dans les détails numériques.

La formule de l'absorption étant établie, on peut calculer sa valeur numérique pour tous les vases employés.

IV. Dans le Chapitre IV, nous avons donné une série de déterminations comparatives pour la décomposition effectuée dans des cuves rectangulaires de diverses épaisseurs et pour différentes formes de vases. On peut, pour tous ces cas, calculer, en partant de la loi d'absorption, l'intensité moyenne de la lumière et en déduire la décomposition moyenne, en se fondant sur ce que l'absorption est la même pour le chlorure ferrique mélangé en mêmes proportions à l'eau ou à l'acide oxalique : cela revient à tout réduire à ce qui se passerait dans une cuve rectangulaire d'épaisseur infiniment mince.

L'expérience concorde sensiblement avec les prévisions

du calcul; les petites différences observées tiennent à la consommation d'énergie qui est corrélative de l'action chimique de la lumière; nous y insisterons tout à l'heure.

V. Dans le Chapitre V, nous avons décrit des expériences variées où a été suivie la marche progressive de la réaction. L'appauvrissement progressif du mélange actif, par le fait de la réaction même, change alors constamment l'absorption, mais on peut suivre algébriquement ses changements en partant de la formule générale. *On retrouve ainsi par le calcul les résultats de l'expérience.*

VI. Dans le Chapitre VI, l'influence de différents excès d'eau est étudiée à part pour diverses formes de vases. Elle ne peut pas se calculer en s'appuyant uniquement sur la formule d'absorption parce que l'addition d'eau augmente l'action chimique. Mais on peut défalquer l'influence de l'absorption et réduire le phénomène observé à ce qu'il serait dans une couche infiniment mince.

L'action chimique élémentaire exercée par différents excès d'eau à la lumière peut alors être comparée à celle qui se produit sous l'influence de la chaleur, où la forme du vase n'intervient pas : or, *on trouve dans cette comparaison des résultats identiques.*

VII et VIII. Dans les Chapitres VII et VIII, une comparaison semblable a été faite avec un excès d'acide oxalique, de chlorure ferrique, d'acide chlorhydrique et de chlorures alcalins. On retrouve encore des *résultats semblables pour la lumière et pour la chaleur.*

IX. Dans le Chapitre IX, nous avons donné des indications sommaires sur les variations de l'absorption provenant des changements atmosphériques qui, de l'été à l'hiver, modifient la composition, *la qualité* de la lumière du Soleil reçue à la surface de la Terre. Dans la belle saison, par un ciel pur, l'influence de ces variations sur la plupart des problèmes étudiés est très minime.

X. Dans le Chapitre X, nous avons mesuré l'intensité de la lumière par le poids de la matière transformée en ramenant l'expérience, d'après le calcul des absorptions, au cas d'une cuve infiniment mince. La proportionnalité de l'intensité lumineuse à la réaction chimique a lieu, quoique cette réaction soit exothermique, parce qu'elle est assez lente pour que la chaleur dégagée se dissipe continuellement dans le milieu ambiant : la décomposition suit ainsi un régime permanent.

Cette proportionnalité (comme première approximation) vient de ce que la réaction chimique n'est rendue possible que par un travail préliminaire excitateur dû à une consommation d'énergie par suite de la communication du mouvement vibratoire de l'éther lumineux aux particules matérielles. Ce travail préliminaire est proportionnel à l'intensité lumineuse et il est proportionnel aussi à la décomposition dont il permet l'accomplissement.

Cette dépense d'énergie, cette absorption chimique, correspondant à l'action chimique de la lumière, est, en fait, très petite dans les expériences étudiées dans le présent Mémoire puisque les décompositions observées coïncident à très peu près avec celles qu'on peut calculer en tenant compte uniquement de l'absorption physique. Nous reviendrons, dans un travail spécial, sur la démonstration expérimentale de cette dépense d'énergie.

On peut, par la même méthode, comparer, au point de vue chimique, l'intensité lumineuse des diverses couleurs.

En définitive, ces *recherches interprètent d'une manière rationnelle les résultats numériques de l'action chimique de la lumière* pour la réaction prise comme exemple; l'expérience vérifie, dans tous les détails, les indications du calcul en partant des données qui caractérisent la *quantité* et la *qualité* de la lumière.

On a constaté en outre que, pour le mélange actif exo-

thermique observé, *les actions chimiques provoquées par la lumière et par la chaleur suivent les mêmes lois.* La lumière, suivant une idée émise par M. Berthelot, *ne fait donc qu'accélérer la réaction :* dans le cas actuel, elle produit en quelques minutes l'effet qui, dans l'obscurité, ne se réaliserait, à froid, qu'en plusieurs années : pour une même vitesse de décomposition, elle abaisse la température de la réaction d'une centaine de degrés.

M. Calvet et M. Ferrières m'ont prêté dans ces recherches leur meilleur concours ; je les prie de recevoir ici mes plus affectueux remercîments.

TENSIONS SUPERFICIELLES ET FORMES CRISTALLINES. DOMAINE D'ACTION MOLÉCULAIRE ;

PAR M. M. BRILLOUIN.

Le présent Mémoire est consacré à l'examen de quelques propriétés très générales des actions moléculaires. Je rappelle d'abord (I) la meilleure manière, à mon avis, d'introduire la tension superficielle des liquides comme conséquence de l'étendue du domaine d'action d'une molécule. Puis je montre (II) comment dans un solide, ou dans un liquide en contact avec un solide, apparaissent des tensions superficielles élastiques, fonctions de la déformation de la surface de contact. Dans un solide à l'état naturel des arêtes sont impossibles s'il y a une tension superficielle indépendante de la déformation, à moins que les arêtes ne soient elles-mêmes le siège d'une tension, fonc-

tion de l'angle dièdre. Je discute (III) le rôle de cette tension dans l'équilibre des arêtes et je montre que l'acier a vraisemblablement une tension positive pour les dièdres aigus, et négative pour les dièdres obtus; c'est l'inverse pour le verre et l'agate. Passant enfin aux cristaux, je montre (V) comment l'existence même des faces cristallines exige que le domaine d'action d'une molécule s'étende à plus d'une distance moléculaire, et comment la loi des indices simples des faces importantes limite le domaine d'action moléculaire à un petit nombre de distances moléculaires, quatre ou cinq par exemple. Je termine par un aperçu sur l'influence que la tension superficielle exerce sur la grandeur relative des différentes faces, et le développement qu'elles prennent dans diverses circonstances.

I. — Liquides.

1. L'expérience de Quincke sur l'élévation des divers liquides entre des parois de verre à surface modifiée montre directement qu'une couche d'argent, par exemple, pour devenir équivalente à une paroi d'argent indéfinie, doit atteindre une certaine épaisseur minimum, très petite à la vérité, mais mesurable. Les actions qui s'exercent entre deux volumes liquides ou solides situés de part et d'autre d'une surface géométrique, dépendent donc de l'état des couches de quelques cent-millièmes de millimètre d'épaisseur situées de part et d'autre de la surface géométrique.

Lorsque la matière est sensiblement homogène sur une étendue de plusieurs millièmes de millimètre au moins, l'action totale qui s'exerce à travers un élément de surface tracé dans la surface de séparation est proportionnelle à l'aire de cet élément, tant que tous les points de son contour sont plus éloignés de la surface limite du corps que la distance d'action sensible. Mais si une partie du contour

de l'élément est à une distance moindre que la distance d'action sensible, l'action totale n'est évidemment plus proportionnelle à l'aire de l'élément; car extérieurement à la surface, une partie du domaine d'action sensible est inoccupée, et en outre l'homogénéité jusqu'à la surface n'est pas certaine (¹). Sans entrer dans l'analyse de ce qui

(¹) Considérons un milieu continu à densité variable, soit

$$\rho_1 \rho_2 f(z)\, dz_1\, dz_2$$

l'attraction par unité de surface exercée par toute la couche dz_2 de densité ρ_2 sur la couche dz_1 de densité ρ_1 à la distance normale z; pour une même matière dans un même état physique, cette attraction est évidemment proportionnelle au nombre de molécules et par conséquent à $\rho_1 \rho_2\, dz_1\, dz_2$; mais la nature des molécules et l'état physique interviendraient encore dans la fonction $f(z)$. Pour l'équilibre de toutes les couches, il faut que l'on ait

$$\rho_1\, dz_1 \int_0^\infty \rho_2 f(z_2 - z_1)\, dz_2 = 0,$$

quel que soit z_1. Or la fonction $f(z)$ est paire; on peut donc écrire

$$\int_0^{z_1} \rho_2 f(z_2 - z_1)\, dz_2 + \int_{z_1}^{2z_1} \rho'_2 f(z_2 - z_1)\, dz_2 + \int_{2z_1}^{\infty} \rho''_2 f(z_2 - z_1)\, dz_2 = 0$$

ou

$$\int_0^{z_1} (\rho'_2 - \rho_2) f(z)\, dz + \int_{z_1}^{\infty} \rho''_2 f(z)\, dz = 0,$$

quel que soit z_1.

ρ'_2 et ρ_2 étant les densités de deux couches symétriques par rapport à la couche z_1, l'une ρ'_2, du côté de l'intérieur, à la distance $z_1 + z$ de la surface, l'autre ρ_2, du côté de la surface, à la distance $z_1 - z$ de la surface. Soit ζ la profondeur à laquelle $f(z)$ change de signe et devient répulsive, et prenons $z_1 = \zeta$. Le second terme est positif. Pour que le premier le compense, il faut que $\rho'_2 - \rho_2$ soit généralement positif, $f(z)$ étant négatif dans toute la première intégrale. Donc, jusqu'à une épaisseur double de la distance neutre ζ, la densité va en croissant de la surface jusqu'à la région homogène. Pour préciser, admettons,

se passe à différentes profondeurs, analyse à peine effleurée expérimentalement, il est facile d'examiner l'influence totale de la couche superficielle, tant dans les liquides que dans les solides élastiques.

2. Dans un solide homogène et isotrope, non déformé, aussi bien que dans un fluide, la répartition de la matière au voisinage de la surface ne dépend certainement que de la distance à la surface; l'homogénéité et l'isotropie sont conservées autour d'une normale à la surface, pourvu que celle-ci soit peu courbée par rapport à la distance d'action sensible.

De là résulte immédiatement que, *au repos*, et *dans l'état naturel,* l'action du corps sur un point matériel extérieur, très voisin de la surface, est normale à la sur-

---

ce qui me paraît tout à fait vraisemblable, que les variations relatives de la densité sont petites et assez lentes.

Dans la première intégrale, $\rho'_2 - \rho_2$ peut être remplacé par

$$2z\left(\frac{\partial\rho}{\partial z}\right)_1,$$

et $\left(\frac{\partial\rho}{\partial z}\right)_1$ étant indépendant de la variable z, peut sortir du signe d'intégration; dans la seconde intégrale, ρ''_2 peut être considéré comme ayant partout la valeur ρ_0 relative aux grandes profondeurs et sort aussi du signe d'intégration.

L'équation qui détermine la densité devient une équation différentielle

$$\left(\frac{\partial\rho}{\partial z}\right)_1 F_2(z_1) + \rho_0 F_1(z_1) = 0,$$

en posant

$$F_1(z_1) = \int_{z_1}^{\infty} f(z)\,dz,$$

$$F_2(z_1) = \int_0^{z_1} 2z f(z)\,dz,$$

et donne par une simple quadrature

$$\rho = \rho_0\left[1 + \int_z^{\infty} \frac{F_1(z)}{F_2(z)}\,dz\right].$$



face; il ne peut cesser d'en être ainsi, pour un liquide, que s'il se meut et s'il est visqueux; pour un solide que s'il est déformé. Si évidente qu'elle soit, cette remarque conduit à des conséquences importantes.

Occupons-nous d'abord des liquides. Un élément de surface normal à la surface libre et qui s'étend à une profondeur supérieure à la distance d'action sensible est traversé par une action totale qui se compose évidemment d'un terme principal proportionnel à l'aire, comme dans l'intérieur même du liquide, et d'un terme proportionnel à la longueur λ de l'arête d'intersection commune à l'élément de surface dS et à la surface limite Σ.

L'isotropie autour de la normale à Σ (*fig.* 1) montre de suite que cette force complémentaire est parallèle au plan tangent à la surface Σ, qu'elle est perpendiculaire à l'élément d'arête λ, et appliquée en son milieu. A la rigueur, le point d'application est certainement à quelque distance, au-dessus ou au-dessous la surface libre; faute de mieux, nous supposerons qu'il y est exactement appliqué; mais, en agissant ainsi, nous négligeons un couple, probablement très petit en général, qui ne joue aucun rôle dans les phénomènes d'équilibre des liquides qui ne se mélangent pas, mais qui intervient peut-être dans la stabilité de l'équilibre des lames minces, de plus en plus minces, et dans la condition de diffusibilité de deux liquides l'un dans l'autre. Sous cette réserve, nous admettrons que la force complémentaire est appliquée dans la surface libre elle-même.

Définissons d'abord avec précision l'action appliquée à un élément de surface pris dans l'intérieur du liquide. La seule définition qui compte une fois, et une seule, l'action de chacune des molécules extérieures à un volume donné sur chacune des molécules intérieures, même quand ce volume est limité par un polyèdre à arêtes vives, est la définition suivante, presque identique à celle de M. de Saint-Venant : la force appliquée à l'élément de surface

est la résultante de toutes les actions s'exerçant entre des molécules situées de part et d'autre de la surface continue dont fait partie l'élément, et telles que la droite qui joint les deux molécules coupe la surface à l'intérieur du contour de l'élément [1].

L'action réelle appliquée à la matière située du côté ombré de l'élément de surface diffère de l'action à l'intérieur. Parmi les actions comprises dans la définition, une partie fait défaut au voisinage de l'arête λ, tant par changement de densité près de la surface que par absence de matière d'un côté. Pour la commodité du langage, supposons la densité moindre près de la surface : il manque une partie des actions mutuelles entre deux couches contiguës I, II, et toutes les actions mutuelles entre les volumes I et 2 et entre 1 et II, supposés de même densité que l'intérieur; et, en outre, toutes les actions mutuelles de la matière qui fait défaut dans I sur 2 avec la même densité intérieure et de la matière à densité normale de 1 sur la matière qui fait défaut dans II.

Puisqu'il semble que ce soient des actions qui manquent, le terme complémentaire devra être soustractif et, puisque le terme principal est une pression, on peut s'attendre à ce que le terme complémentaire soit de signe contraire : appelons-le *tension superficielle du liquide*. Des raisonnements bien connus montrent que, en effet, ce sera nécessairement une traction quand la surface libre est stable.

3. Considérons maintenant la surface de séparation de deux liquides et occupons-nous de l'équilibre de chacun d'eux *séparément*. C'est, en effet, un abus que de traiter, comme on le fait d'ordinaire, la surface de séparation

(1) L'énoncé sous cette forme définit une association de molécules purement géométrique, sans aucune hypothèse sur la direction de l'action de ces deux molécules l'une sur l'autre.

dans son ensemble, comme si les déplacements tangents à la surface étaient nécessairement les mêmes pour les deux liquides, ce qui est tout à fait contraire à la nature du liquide parfait. *Les déplacements tangents à la surface de séparation sont indépendants; chacun des liquides peut glisser à la surface de l'autre sans l'entraîner;* il faut considérer séparément les actions qui s'exercent dans les couches superficielles des deux liquides A et B en contact. Nous avons déjà remarqué que l'action de tout le liquide A sur un point quelconque du liquide B est *perpendiculaire* à la surface libre. Elle peut agir d'une manière efficace pour modifier la distribution des densités

Fig. 1.

dans les couches superficielles; vraisemblablement, pour diminuer la différence entre l'intérieur et la surface.

Le défaut d'action de I sur II subsiste; mais il est probablement réduit; l'action de 1 sur II est en partie rétablie, mais elle est due à deux liquides de nature différente. Enfin, l'action I sur 2 manque totalement quand on s'occupe seulement des forces qui agissent sur II. Mais cette énumération n'a pour but que d'obtenir une expression de la force qui conserve tous les avantages de la définition de Saint-Venant dans l'étude de l'équilibre du parallélépipède dont II est un des dièdres; or, cette définition

introduit nécessairement les actions de 2 sur II *et* I dans l'expression de la pression qui s'exerce à travers la surface de séparation Σ; il faut donc, pour compter une fois *et une seule* les actions effectives, tenir compte de l'action de I sur 2 dans l'évaluation complète du terme complémentaire à travers dS; comme cette action est symétrique de celle 1,II par rapport au plan tangent, leur résultante est dans le plan tangent.

4. Résumons, en désignant par des lettres avec indices les projections des forces en question sur la direction de la tension superficielle.

	En présence	
	du vide.	du deuxième liquide.
Défaut d'action de I sur II..............	$-T_{I,II}$	$-T'_{I,II}$
Défaut d'action de I sur 2 et de 1 sur II par rapport aux actions T_A qui s'exerceraient si tout le liquide était homogène de la nature A................	$-T_A$	$T_{A,B}-T_A$
Tension superficielle du liquide A......	$T_{I,II}+T_A$	$T'_{I,II}+T_A-T_{A,B}$
Tension superficielle du liquide B......	$T_{1,2}+T_B$	$T'_{1,2}+T_B-T_{A,B}$
Tension totale de la surface de séparation A|B	$T'_{I,II}+T_A+T_{1,2}+T_B-2T_{A,B}$	

Tout indique que la tension superficielle totale de la surface de séparation de deux liquides est moindre que la somme des tensions de chacun d'eux pris à part.

5. On pourrait facilement se laisser aller, en s'inspirant de la loi de la gravitation universelle et de la proportionnalité au produit des masses, à supposer que ces actions de tous genres dépendent des densités. Quand on suppose : 1° que l'action élémentaire de deux molécules est égale au produit des masses des molécules par une fonction de la distance indépendante de la nature chimique des masses aux distances moléculaires (je ne dis pas aux distances atomiques); 2° que la distribution de la matière dans les

couches parallèles est, en moyenne, une fonction assez continue de la distance normale à la surface pour qu'on puisse intégrer au lieu de sommer, on voit très facilement qu'on est conduit aux conséquences suivantes : 1° la densité est une fonction déterminée de la profondeur multipliée par la différence $\rho_A - \rho_B$ des densités intérieures des deux liquides; 2° la tension superficielle totale est proportionnelle au carré $(\rho_A - \rho_B)^2$ de la différence des densités des deux liquides.

Or, cette dernière conséquence est absolument fausse; les tensions superficielles de liquides de même densité peuvent être différentes ; et surtout la tension superficielle à la surface de séparation de deux liquides de même densité n'est pas nécessairement nulle, comme le montrent les belles expériences de Plateau sur les gouttes d'huile dans l'eau alcoolisée.

Une partie des hypothèses est donc fausse. La diffusion montre suffisamment que les molécules liquides sont en mouvement de translation sensible; elles ne se rangent donc pas en réseau comme celles d'un solide cristallisé; elles s'avancent vers la surface puis s'en éloignent, et il y a certainement des molécules à toute distance; la densité moyenne est bien une fonction continue de la distance ; on a le droit d'intégrer. Il semble même probable, à cause de la proximité des molécules, que la densité varie constamment dans le même sens, ou n'ait tout au plus qu'un maximum ou qu'un minimum à partir de la surface.

C'est donc l'hypothèse (1) sur la forme de la loi d'action aux distances moléculaires qu'il faut rejeter :

Quand on cherche à représenter l'action moyenne vraie des molécules agitées du liquide au moyen d'actions à distance s'exerçant entre molécules fictives en repos, l'action apparente n'est pas égale au produit des masses par une fonction de la distance indépendante de la nature chimique des corps en présence.

6. La forme de Newton généralisée quant à la distance est inexacte pour l'action apparente ; faut-il pour cela y renoncer? Faut-il admettre autant d'actions en fonction de la distance qu'il y a de corps simples en Chimie, et la prodigieuse complication qui en résultera pour les actions des molécules? Avant de s'y résigner, il faut examiner de quelle manière l'action vraie entre atomes en repos, supposée conforme à la loi de Newton, serait modifiée par les mouvements oscillatoires à courtes périodes qui existent inévitablement dans tout corps à une température autre que le zéro absolu. L'existence d'une surface libre, dans un liquide ou dans un solide, et en même temps d'un reste de compressibilité, exige impérieusement que la force attractive, seule sensible à distance un peu grande, soit en partie compensée par une force répulsive ; à la surface libre d'un solide dans le vide, en particulier, l'équilibre de la dernière couche de molécules exige que l'action totale qu'elles subissent de la part de matière *remplissant un hémisphère* seulement, soit nulle. La force doit donc devenir répulsive à petite distance. Si l'on conçoit les molécules comme immobiles, il faut donc leur attribuer une double action dont une au moins, l'action répulsive, croît avec la température et n'est pas proportionnelle au produit des masses. C'est ce que j'examinerai ailleurs.

II. — SOLIDES.

7. Les forces élastiques qui s'exercent sur un élément de surface perpendiculaire à la surface limite du corps se composent de deux parties ; la première, proportionnelle à l'aire de cet élément, a la même expression que dans tout l'intérieur du corps homogène ; la seconde, destinée à tenir compte de l'ensemble de la couche stratifiée superficielle, est proportionnelle à la longueur de la ligne

d'intersection de l'élément d'aire avec la surface libre ; c'est celle qu'il s'agit d'étudier.

Dans ces forces additionnelles, les coefficients d'élasticité dépendent à la fois des deux matières contiguës, puisque l'épaisseur stratifiée est précisément de même ordre que la distance d'action moléculaire sensible.

Considérons un élément de volume, en forme de dalle plate très mince, compris entre la surface libre et une surface parallèle très voisine, mais située à une profondeur supérieure à l'épaisseur de la couche superficielle. Si la dalle est assez large, elle est soumise seulement aux forces qui s'exercent sur ses deux larges bases et aux forces latérales supplémentaires qui s'exercent sur les côtés ; l'aire très petite des surfaces latérales rend négligeables les forces élastiques ordinaires, proportionnelles à l'aire, qui s'exercent sur ces faces latérales.

Réduction des forces superficielles. — Une autre conséquence de cette faible épaisseur, c'est que les forces tangentielles finies qui s'exercent sur les bases ne donnent lieu qu'à un couple négligeable, et par conséquent celles des forces latérales additionnelles qui auraient un bras de levier égal à un des côtés de la base, très grand par rapport à l'épaisseur, sont nulles dans la matière ordinaire qui cède sans résistance à un couple. Il en serait autrement dans un milieu gyrostatique de Lord Kelvin.

Prenons pour axe des x la normale à la surface limite et pour axes des y et des z deux droites rectangulaires parallèles aux côtés de la dalle, dont les longueurs sont η, ζ. Désignons les forces appliquées à l'unité de surface de base libre par X_x, Y_x, Z_x, et par N_1, T_3, T_2 les composantes correspondantes sur la face intérieure située dans la profondeur homogène. Enfin, appelons X_y, Y_y, Z_y les forces additionnelles par unité de longueur du côté normal à O_y, et de même pour le côté normal à O_z.

La remarque déjà énoncée, c'est que, vu la faible épais-

seur, le couple des forces $T_3 \eta \zeta$ et $Y_x \eta \zeta$, ayant pour bras de levier la très petite épaisseur de la dalle, est négligeable et que par conséquent le couple opposé des forces $X_y \zeta$, ayant η pour bras de levier, agit seul autour de l'axe O_z; si la matière est incapable de résister à un couple, il en résulte que X_y est nul. De même pour X_z. Enfin, par rapport à l'axe O_x, le couple s'annule pourvu que Y_z soit égal à Z_y.

8. *Expression des forces superficielles en fonction des déformations.* — La structure du corps est isotrope autour d'une normale à la surface, et les forces Y_y, Z_y, Z_z sont liées aux six déformations de la dalle par les mêmes relations que dans un corps symétrique autour d'un axe, sauf la simplification due à la nullité des deux composantes X_y, X_z:

$$
\begin{aligned}
Y_y &= 2B(D_2 + D_3) + 2ED_2 + CD_1,\\
Z_z &= 2B(D_2 + D_3) + 2ED_3 + CD_1,\\
Y_z &= Z_y = -EG_1,\\
X_y &= 2FG_3, \quad X_z = 2FG_2, \qquad \text{d'où} \quad F = 0.
\end{aligned}
$$

Sur l'élément plan, ces forces ne donnent aucune composante normale à la surface libre, et comme la masse de cette dalle est négligeable, il n'y a ni dans l'équilibre, ni dans le mouvement aucune composante supplémentaire sur l'élément de surface limite. D'autre part, le travail de ces forces X, ..., Z ne dépend que de la déformation du contour de l'élément de surface et non de la dilatation D_1; par conséquent le terme en D_1 ne doit pas apparaître dans Y_y, Z_z; C est nul.

Enfin il peut exister, dans le solide non déformé, une tension superficielle uniforme indépendante des déformations, comme dans le liquide; on doit donc avoir

$$
\text{I} \quad \left\{
\begin{aligned}
Y_y &= A + 2B(D_2 + D_3) + 2E\,D_2,\\
Z_z &= A + 2B(D_2 + D_3) + 2E\,D_3,\\
Y_z &= Z_y = -EG_1.
\end{aligned}
\right.
$$

ce qui correspond à une valeur de l'énergie, à température constante,

$$A(D_2+D_3)+B(D_2+D_3)^2+E(D_2^2+D_3^2-\tfrac{1}{2}G_1^2).$$

La présence d'un *liquide* au-dessus de la surface laisse aux tensions superficielles la même forme, mais les coefficients dépendent du solide et du liquide; *un liquide qui reste isotrope peut exercer sur un solide déformé des actions mutuelles qui dépendent linéairement de la déformation, et par conséquent les subir.*

La tension superficielle du solide conservera la même forme (I), avec des coefficients modifiés, et la tension superficielle du liquide prendra aussi la forme I :

Solide.....	$A_{11}+A_{12}$,	$B_{11}+B_{12}$,	$E_{11}+E_{12}$
Liquide...	$A_{22}+A_{12}$,	$+B_{12}$,	$+E_{12}$

Au contact *de deux solides*, dans lesquels les déformations superficielles sont les mêmes, s'ils sont soudés, mais peuvent être différentes s'ils sont seulement en contact, on aura de même :

Pour le premier solide

$$Y_y=A_{11}+A_{12}+2B_{11}(D_2+D_3)+2E_{11}D_2+2B_{12}(D'_2+D'_3)+2E_{12}D'_2,$$
$$Z_z=A_{11}+A_{12}+2B_{11}(D_2+D_3)+2E_{11}D_3+2B_{12}(D'_2+D'_3)+2E_{12}D'_3,$$
$$Y_z=Z_y=-E_{11}G_1-E_{12}G'_1,$$

et, pour le deuxième solide,

$$Y'_y=A_{22}+A_{12}+2B_{22}(D'_2+D'_3)+2E_{22}D'_2+2B_{12}(D_2+D_3)+2E_{12}D_2,$$
$$Z'_z=A_{22}+A_{12}+2B_{22}(D'_2+D'_3)+2E_{22}D'_3+2B_{12}(D_2+D_3)+2E_{12}D_3,$$
$$Y'_z=Z'_y=-E_{12}G'_1-E_{12}G_1.$$

9. *Conditions d'équilibre à la surface de contact plane de deux corps solides.* — Aux équations relatives à tout l'intérieur de chacun des solides il faut ajouter les conditions à la surface qui, dans la théorie ordinaire, se réduisent à l'égalité des trois composantes des forces élas-

tiques X_n, Y_n, Z_n, par unité de surface. En tenant compte des propriétés superficielles, ces équations deviennent, pour une surface plane :

$$\begin{cases} X_n = X'_n, \\ Y_n + \frac{\partial}{\partial y}(Y_y) + \frac{\partial}{\partial z}(Y_z) = Y'_n + \frac{\partial}{\partial y}(Y'_y) + \frac{\partial}{\partial z}(Y'_z), \\ Z_n + \frac{\partial}{\partial y}(Z_y) + \frac{\partial}{\partial z}(Z_z) = Z'_n + \frac{\partial}{\partial y}(Z'_y) + \frac{\partial}{\partial z}(Z'_z). \end{cases}$$

A la surface de séparation, si elle est courbe, nous supposerons que les axes des y, z soient tracés suivant les rayons de courbure principaux R_2, R_3, dont le centre sera supposé dans le premier corps. Alors la première des équations précédentes doit être remplacée par la suivante, qu'on établit comme l'équation de Laplace pour les liquides,

$$X_n - \frac{Y_y}{R_2} - \frac{Z_z}{R_3} = X'_n + \frac{Y'_y}{R_2} + \frac{Z'_z}{R_3}.$$

La tension $Y_z = Z_y$ n'y figure pas.

10. *Il n'y a pas de tension superficielle indépendante des déformations.* — Si le corps présente une arête vive ou un creux, chacune des deux faces contiguës exerce des tensions perpendiculaires à l'arête sur un petit cylindre de matière ayant cette arête pour axe; leur résultante doit être nulle; ce qui exige :

1° Que les composantes perpendiculaires à l'arête deviennent nulles pour chacune des faces ;

2° Que les composantes tangentes à l'arête se compensent.

Considérons un corps isotrope très étendu, limité par un plan et ne subissant aucune action extérieure ; coupons-le par un plan perpendiculaire au premier ; comment se déformera-t-il dans le voisinage de l'arête, quand on empêche tout déplacement parallèle à l'arête ?

Supposons que l'arête reste rectiligne et prenons-la pour axe Oz. Par symétrie, elle est évidemment une des lignes de courbure principales.

Occupons-nous d'abord des tensions superficielles.

1° Dans la face libre, les tensions Y_y et Z_z étaient égales à A dans l'état initial, et la tension Y_z était nulle. Z_z reste égale à A partout, et Y_z reste nulle ; mais, pour l'équilibre de l'arête, Y_y ne conserve la valeur A que loin de l'arête et, en s'en rapprochant, tend progressivement vers zéro.

Dans l'équation analogue à celle de Laplace, pour un élément de surface Ozy contigu à l'arête, les termes qui dépendent des rayons de courbure s'annulent, l'un parce que la tension correspondante est nulle, l'autre parce que la courbure est infinie ; en conséquence, la pression intérieure normale au plan Ozy n'a pas changé de valeur au voisinage de l'arête, par la production de celle-ci ; elle est restée nulle.

2° Dans la face nouvelle, au début, les forces superficielles étaient nulles partout, puisqu'elle était dans la masse du solide ; les forces tangentielles X_z restent nulles ; mais la force Z_z devient égale à A partout ; la force X_x devient égale à A au loin seulement, et conserve sa valeur nulle près de l'arête. En conséquence, la pression intérieure normale au plan Ozx reste nulle après comme avant la déformation.

Résumons-nous :

Le déplacement w est nul partout.

Les déplacements u, v ne dépendent pas de z, et, près de l'arête, les pressions normales intérieures nulles ont pour conséquence

$$\frac{\partial u}{\partial x} = 0, \qquad \frac{\partial v}{\partial y} = 0.$$

Enfin on a, c'est la première de toutes les conditions :

Face Ozy.	Arête.
$Y_y = A + 2B\left(\frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z}\right) + 2E\frac{\partial v}{\partial y}$,	$Y_y = 0$,
$Z_z = A + 2B\left(\frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z}\right) + 2E\frac{\partial w}{\partial z}$,	$Z_z = A$.

Face Oxz.	Arête.
$X_x = A + 2B\left(\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial w}{\partial z}\right) + 2E\frac{\partial u}{\partial x}$,	$X_x = 0$,
$Z_z = A + 2B\left(\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial w}{\partial z}\right) + 2E\frac{\partial w}{\partial z}$,	$Z_z = A$,

et les conditions à l'arête exigent que A soit nul.

D'ailleurs, si A est nul, aucune déformation ne se produit au voisinage de l'arête ni ailleurs, par la création de la face nouvelle.

Donc, si l'apparition de la face nouvelle est compatible avec une arête rectiligne, nette et sans écailles, le solide, dans l'état naturel, a une tension superficielle nulle ; les tensions superficielles n'apparaissent que comme conséquence des déformations.

III. — Arêtes vives.

11. Puisque l'arête rectiligne sans éclats est incompatible avec une tension superficielle dans l'état naturel, on peut se demander quelles formes d'arêtes sont compatibles avec une telle tension. Pour le trouver, il faut remarquer que le long d'une arête, sur un petit tube de matière entourant celle-ci, le défaut d'une partie de la matière agissante exige l'introduction d'une force complémentaire T, évidemment tangentielle (vu l'impossibilité des couples sur un élément de volume quelconque) et comprenant un terme constant et un terme proportionnel à la dilatation linéaire de l'arête. Les coefficients de cette dilatation D_s

sont deux fonctions de l'angle dièdre le long de l'arête, et changent de signe quand l'angle dièdre passe par 180°. Les valeurs sont égales et de signes contraires pour les angles dièdres intérieurs égaux à θ et à $2\pi - \theta$, car les deux s'emboîtent complètement l'un dans l'autre, et alors la tension linéaire disparaît complètement, la ligne qui formait l'arête étant noyée dans la masse. Les valeurs sont aussi égales et de signes contraires quand les angles sont supplémentaires, θ et $\pi - \theta$, puisque mis côte à côte, les deux dièdres forment une surface sans arête et, par conséquent, sans tension linéaire.

Soit $f(\theta)$ une fonction qui satisfait à ces conditions; nous pouvons poser

$$T = (a + bD_s)f(\theta).$$

12. *Arêtes courbes.* — Si dans l'état naturel les forces linéaires $af(\theta)$ et superficielles A ne sont pas nulles, les surfaces libres ont une courbure moyenne *nulle*, comme les lames liquides minces, et des arêtes courbes sont possibles, sans déformation interne. Soit θ l'angle du dièdre formé par les plans tangents aux deux faces, et R le rayon de courbure principal de l'arête courbe; l'équilibre est possible, sans déformation, si le plan osculateur de l'arête est bissecteur du dièdre des faces, et si l'on a

$$\frac{af(\theta)}{R} + 2A\cos\frac{\theta}{2} = 0,$$

équation qu'on obtient en projetant sur la normale principale, et regardant R comme positif quand le centre est dans l'intérieur du solide.

En projetant sur l'arête, on trouve que la tension $af(\theta)$ doit être constante quand il n'y a pas de déformation; par conséquent l'angle θ, et par suite le rayon de

courbure R, doit être constant, et l'on a

$$R = -\frac{a}{2A}\frac{f(\theta)}{\cos\frac{\theta}{2}}.$$

L'angle θ peut avoir une valeur arbitraire, mais cette valeur reste la même tout le long d'une même arête, et le rayon de courbure de celle-ci reste alors invariable. La torsion de l'arête est indéterminée.

13. *Discussion. Arêtes rectilignes.* — Pour qu'une arête rectiligne soit possible, il faut que le rayon R soit infini, ce qui ne peut arriver que quand $f(\theta)$ est infini, si cela est possible, ou quand A est nul, soit naturellement, soit par l'effet additionnel d'une petite déformation, de sens convenable pour diminuer la tension superficielle.

Pour $\theta = \pi$, les deux faces ont même plan tangent; d'ailleurs $f(\theta)$ s'annule, et l'équation d'équilibre est satisfaite, quel que soit le rayon de courbure.

D'ailleurs, l'isotropie supposée du corps conduit naturellement à admettre, par des raisons de symétrie, que l'arête rectiligne correspond à l'angle droit. C'est ce qui arriverait si la tension linéaire était de la forme

$$(i) \qquad T = (a + bD_s)\tang\theta,$$

qui satisfait à toutes les conditions. Avec cette forme, le rayon de courbure est

$$R = -\frac{a}{2A}\frac{\tang\theta}{\cos\frac{\theta}{2}} = -\frac{a\sin\frac{\theta}{2}}{A\cos\theta}.$$

14. *Stabilité des arêtes. Arêtes écaillées. Réseaux.* — D'ailleurs, la stabilité de l'équilibre de l'arête exige évidemment que la *tension* soit positive, toute tension négative devant se résoudre en une infinité de petits plis avec ruptures locales.

Les formes stables sont celles dans lesquelles le dièdre creux ou saillant est aigu, si a est positif, ou obtus si a est négatif.

Les arêtes rectilignes sont à la limite de stabilité d'un côté. Il en est de même des surfaces sans arête.

Les arêtes stables formant un dièdre saillant sont concaves vers l'extérieur; celles dont le dièdre est creux sont convexes vers l'extérieur.

Peut-être peut-on trouver une application de ces propriétés à propos du tracé des divisions ou des réseaux sur les surfaces planes. Sur un même corps, le tracé restera net ou s'écaillera, suivant la forme du sillon. Comme les flancs du sillon forment, avec le plan général de la surface, un dièdre nécessairement obtus, *les matières dures qui se prêtent aux tracés indélébiles ont un coefficient a négatif; tel doit être le verre pour réseaux, le métal des réseaux de Rowland*, etc. ([1]).

Pour que le tracé soit stable, il faut que l'angle au fond du sillon soit lui-même un angle obtus et, par conséquent, *il faut que la profondeur du sillon soit moindre que la moitié de sa largeur.*

Si le fond du sillon forme un dièdre aigu peu inférieur à un droit l'arête se plissera et des écailles se formeront entre le fond et le bord; ces écailles augmenteront à la fois l'angle au fond du sillon, et l'angle déjà obtus du flanc du sillon et du plan général. Le trait, s'il est unique, acquerra ainsi une forme stable, mais irrégulière, et donnant de mauvais pointés. C'est bien l'aspect des traits qu'on obtient, avec le bord d'un tiers-point aiguisé, sur du verre.

Si les traits sont rapprochés et si la distance de deux traits est inférieure ou très peu supérieure au double de

---

([1]) Les matières à demi molles, argent, cuivre, etc., dont le trait est simplement refoulé, se prêtent bien aux tracés, mais exigent de grands ménagements.

la profondeur de chacun d'eux, les écailles des traits voisins se rejoindront, et toute la surface couverte de traits s'écaillera et prendra un aspect dépoli. C'est un accident que connaissent bien tous ceux qui ont essayé de tracer des divisions un peu serrées ou des réseaux. On y remédie en appuyant peu et, surtout, en choisissant une arête de diamant ou un tracelet d'acier à angle presque droit pour de longs traits, ou même un peu obtus, si les traits sont courts.

15. Pour couper le verre, au contraire, le couteau et le tracelet doivent être extrêmement affilés et faire un sillon dont l'angle, au fond, soit notablement inférieur à 45°. Alors, la limite de stabilité la plus rapprochée correspond à l'angle o (plus exactement 2π) et les plissements de l'arête auront pour effet de rapprocher de cette forme stable, c'est-à-dire de faire pénétrer la fêlure de plus en plus loin. On sait bien comment le moindre choc suffit à propager la fêlure dans toute l'épaisseur d'une glace; on sait aussi combien les plissements sont visibles sous forme de stries très fines sur la section du verre ainsi coupé.

16. C'est aussi un fait bien connu des opticiens que la difficulté de conserver intactes les arêtes des prismes de verre, ou les bords des lentilles convergentes, toutes les fois que ces arêtes sont aiguës, même quand l'angle est de 60° ou au delà. La diminution d'épaisseur près de l'arête ne suffirait pas à expliquer cette fragilité. On y remédie en remplaçant l'arête par un méplat, aussi petit qu'on veut, dont le seul effet est de substituer à une arête aiguë instable deux arêtes obtuses stables.

De même, pour les couteaux de balances, en agate : à l'angle apparent des deux grandes faces on substitue, par deux très petites faces auxiliaires, un angle utile d'environ 120°.

De tout l'ensemble de ces faits d'observation, je crois pouvoir conclure :

1° *Dans le verre, le coefficient a est négatif ;*

2° *Il en est de même de tous les corps durs qu'on peut couper au diamant sans éclats notables, et dont les arêtes aiguës sont instables ;*

3° *Inversement, le diamant, l'acier et, en général, les corps qui peuvent servir à la fabrication de tracelets et d'outils tranchants, ont des arêtes aiguës extrêmement stables. Le coefficient a est positif et grand.*

17. Dans toute cette discussion de stabilité, je n'ai examiné que l'influence du terme indépendant de la déformation. D'après l'expression du rayon de courbure, *une arête sensiblement rectiligne, dont le dièdre est très différent d'un droit, indique :*

1° *Que le coefficient a est grand à l'état naturel et n'est pas sensiblement diminué par de petites déformations ;*

2° *Au contraire, que la tension superficielle proprement dite A est petite à l'état naturel et peut être facilement réduite à zéro par de très petites déformations.*

IV. — Sommets.

18. Aux pointements, comme le long des arêtes, comme près des surfaces, l'absence de matière extérieure à la surface qui limite le corps et le changement de distribution de la matière près du sommet nécessitent l'introduction d'un terme de plus, qui dépend de l'angle solide au sommet. Par raison de symétrie, je supposerai que cette force complémentaire est, dans les corps isotropes, dirigée suivant la droite qui joint le sommet au centre géométrique du polygone sphérique découpé par le pointement dans la sphère de rayon 1; j'appelle *centre géométrique* un point situé sur la sphère et déterminé au moyen de

grands cercles, comme le centre de gravité des figures planes est déterminé au moyen de droites.

Cette force est nulle évidemment toutes les fois que le pointement disparaît, et elle a des valeurs égales et de signes contraires pour deux pointements dont la juxtaposition ne laisse subsister qu'une seule arête continue, pointements que j'appelle *complémentaires*.

Sans chercher à découvrir une expression analytique de cette force en fonction des angles du pointement, je remarque seulement que la stabilité du pointement exige évidemment que cette force soit une *traction*; sinon, il se formerait un éclat. Donc, *de deux pointements complémentaires, un seul est stable*.

Pour l'équilibre d'un pointement, il faut évidemment que la résultante des tensions des arêtes soit égale et opposée à la traction propre du pointement.

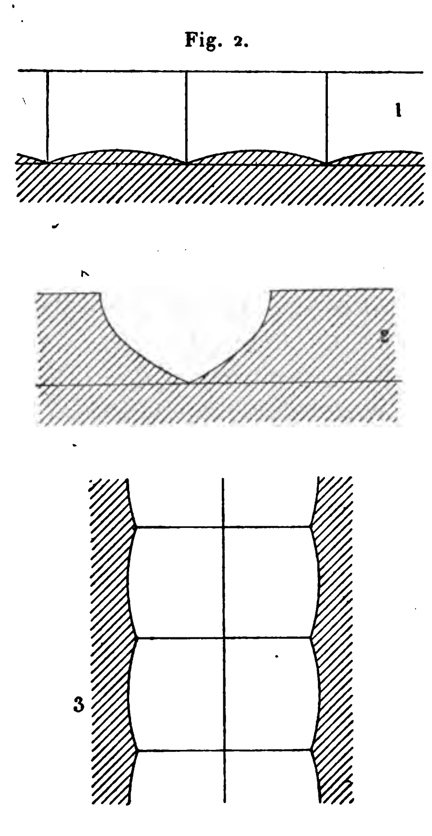
Un pointement trièdre est entièrement déterminé géométriquement par les dièdres des arêtes qui le forment, et en général, la résultante des tensions des trois arêtes n'aura pas la direction de la traction propre du pointement qu'elles forment. Les trièdres équilatéraux satisfont à la première condition, celle de direction, et, par un choix convenable de l'angle, pourront satisfaire à la condition de grandeur. On peut douter que d'autres trièdres soient possibles.

Les tétraèdres équilatéraux satisfont aussi à cette condition, et comme tout tétraèdre équilatéral gauche (deux dièdres égaux saillants, alternant avec deux dièdres égaux en creux, les plans des arêtes 1.3 et 2.4 étant rectangulaires) donne une résultante nulle, on voit que, dans un corps pour lequel la traction propre à un pointement est toujours très petite, les pointements trièdres sont impossibles à moins d'être aplatis; mais les pointements à quatre arêtes symétriques gauches sont possibles quels que soient les dièdres concourants stables égaux. C'est vrai-

semblablement une succession de pareils tétraèdres que forment les éclats au fond d'un trait tracé sur le verre, tandis que sur les bords elles forment des sommets trièdres très obtus.

19. En réunissant tout cela, un trait de verre écaillé doit être formé de travées successives, dont toutes les arêtes du fond (dièdres creux) sont convexes (*fig.* 2),

Fig. 2.



toutes les arêtes des bords ainsi que des flancs sont concaves; tous les dièdres sont égaux; tous les rayons de courbure des arêtes sont égaux; la distance de deux tra-

vées successives, la largeur et la profondeur moyenne du trait sont constantes tout le long du trait, si une seule de ces quantités est constante ; sinon elles croissent ou décroissent toutes à la fois.

Enfin les surfaces des écailles sont des surfaces gauches, à courbure moyenne sensiblement nulle ; les diagonales des quadrilatères curvilignes que forme chaque éclat sont à peu près droites.

Toutes ces particularités sont très faciles à observer ; l'uniformité des travées successives en particulier est tout à fait saisissante.

V. — Domaine d'action moléculaire et formes cristallines.

20. On voit que dans le corps isotrope un pointement trièdre quelconque n'est pas possible en général. C'est une question de savoir si les pointements possibles sans déformation forment une famille continue, ou sont en nombre limité et discontinu, ou enfin se réduisent à un seul. Cela dépend du degré de complication de l'expression de la force complémentaire du trièdre en fonction de sa forme. Cette complication elle-même est évidemment en relation étroite avec le rapport entre le rayon d'action sensible d'une molécule et la distance de deux molécules voisines.

1° Si le nombre de molécules compris dans la sphère d'action est très grand, l'expression de la force en question sera une fonction continue de la forme du trièdre ; la tension le long d'une arête sera aussi une fonction continue de son dièdre ; je suis très porté à penser que les pointements trièdres possibles formeront une série continue ou se réduiront à un seul, mais ne seront pas en nombre fini.

C'est l'hypothèse ordinaire des théories élastiques.

2° L'autre hypothèse extrême, où la distance d'action

sensible ne s'étendrait pas jusqu'à la deuxième couche de molécules, est l'hypothèse dynamique implicitement contenue dans la théorie cristallographique de Bravais. C'est la seule en effet qui mette deux molécules voisines quelconques d'un corps étendu exactement dans la même position et à la même distance que si ces deux molécules étaient isolées dans l'espace, et qui par conséquent soit compatible avec une homogénéité parfaite jusqu'à la dernière couche de molécules. Dans cette théorie, toutes les formes de surface planes ou courbes auraient exactement la même stabilité et seraient également possibles, puisque chaque molécule est en équilibre séparément par rapport à chacune de ses voisines. Or cette indifférence à la forme extérieure est le caractère des corps isotropes et non celui des cristaux.

21. Par tous leurs caractères, les corps isotropes ou agissant comme tels présentent de nombreuses analogies avec les fluides, dont — l'eau exclue — la densité est moindre que celle de leur solide. Il semble donc que le point de vue ordinaire de la Physique mathématique doive être renversé.

Les corps isotropes sont tels que chaque molécule exerce autour d'elle — à petite distance une action répulsive, — sur une surface à peu près sphérique une action nulle, — et au delà une action attractive. En outre, le rayon de la sphère neutre est assez grand ; dans le voisinage de celle-ci la force reste assez petite et la molécule est assez symétrique (il suffit que son ellipsoïde d'action chimique soit sensiblement sphérique) [1] *pour*

---

[1] Nous avons vu plus haut (p. 548) que les actions à petite distance ne sont pas proportionnelles aux masses mécaniques. J'appelle *ellipsoïde d'action chimique* l'ellipsoïde obtenu en attribuant à chaque atome le coefficient d'action μ, qui, dans la loi à petite distance $\mu\mu' f(r)$, joue le même rôle que la masse m dans la loi de Newton $\frac{mm'}{r^2}$ et en les combinant, comme dans la théorie des moments d'inertie.

que l'action orientante soit insignifiante. Les molécules se placent alors de manière à former un enchaînement de tétraèdres à peu près équilatéraux, mais seulement en moyenne. Les molécules étant sensiblement en équilibre par rapport à chacune de leurs voisines séparément, la forme de la surface limite est arbitraire, au moins en première approximation.

Au point de vue chimique, un corps difficile à solidifier et qui se prend en masse isotrope a un grand domaine d'action moléculaire, sensiblement sphérique. Les coefficients d'action chimique sont distribués d'une manière isotrope. La théorie cinétique des gaz et des liquides à molécules sphériques est raisonnablement applicable à ce corps.

22. *Dans les cristaux, le domaine de répulsion d'une molécule est petit, la force est rapidement variable de part et d'autre de la surface neutre.*

Les propriétés de la molécule s'éloignent beaucoup de l'isotropie, soit parce que les distances atomiques sont une fraction notable des distances moléculaires, quand le nombre des atomes est petit, soit en raison de la distribution des atomes dans les molécules compliquées.

Ces conditions sont nécessaires pour que les actions mutuelles fixent non seulement la position, mais l'orientation mutuelle des molécules.

Les molécules formées d'un petit nombre d'atomes présenteront nécessairement des plans de symétrie rectangulaires et donneront des cristaux uniaxes optiquement. Les formes moléculaires simples seraient faciles à classer. Les cristaux biaxes optiquement ne peuvent être formés que de molécules assez grosses et assez compliquées, pour que la distribution géométrique des atomes et la distribution des coefficients d'action affectés à chacun d'eux soit très différente; par exemple, que l'ellipsoïde des moments géométriques (chaque atome affecté du coeffi-

cient 1) diffère en grandeur et *orientation* de l'ellipsoïde des coefficients d'action chimique.

Le caractère essentiel des cristaux, c'est d'avoir certains dièdres et certains pointements stables à l'exclusion de tous les autres. Ce caractère exige que l'action d'une molécule se fasse sentir au delà de la première couronne qui l'entoure, et au moins jusqu'à la deuxième ou troisième zone.

L'action d'une molécule cristalline s'étend au moins au double de la distance moyenne de deux molécules voisines; elle est alors attractive.

23. On peut même préciser le nombre de distances moléculaires jusqu'où s'étend *au moins* l'action d'une molécule. Une face dérivée d'indices (p, q, r) (Bravais) dans un cristal n'est évidemment stable que si la molécule prise comme sommet subit encore une action sensible de la part des molécules les plus voisines dans la face p, q, r.

Les seules faces planes qui ne soient pas indéterminées sont celles pour lesquelles tous les nombres (p, q, r) sont petits. C'est la loi connue des petits indices de Haüy. Elle est inévitablement liée à celle ci :

L'attraction d'une molécule est encore très sensible à une distance double du rayon moyen de la surface neutre, et devient certainement négligeable à une distance quintuple, décuple au plus, dans presque tous les cristaux, même dans ceux qui présentent les faces de dérivation les plus compliquées.

24. *Digression sur la théorie du clivage de Mallard.* — C'est ici le lieu d'insister sur une confusion fréquente entre des propriétés d'ordre différent; confusion sur laquelle repose la démonstration théorique de la loi de Bravais donnée par M. Mallard (*Cristallographie*, t. I, p. 303-304). On commence par définir les forces qu'exercent sur *chaque molécule* d'un plan réticulaire

toutes les molécules qui sont d'un côté de ce plan, puis (p. 303, lignes 12-22) on répartit uniformément ces forces sur l'aire de chaque maille du réseau, et on donne à la pression, par unité de surface ainsi définie, le nom significatif de *pression cohésive*. Je cite textuellement la suite :

« Il serait aisé de voir, en suivant un mode de raisonnement très connu dans la Physique mathématique et que nous développerons, lorsque nous nous occuperons, dans la seconde partie de cet Ouvrage, des phénomènes élastiques des cristaux, que si l'on considère les plans réticulaires en nombre infini qui passent par un même point, et si l'on mène par ce point des droites représentant en grandeur et en direction les pressions cohésives exercées sur ces différents plans, les extrémités de ces droites sont sur un certain ellipsoïde. A des plans très voisins correspondent donc des pressions cohésives très peu différentes. Le phénomène de ces pressions est continu. »

Or, l'aire d'une maille varie d'une manière discontinue avec l'orientation du plan réticulaire; donc la force exercée sur une seule molécule par toutes celles qui sont d'un côté du plan, varie aussi d'une manière discontinue, etc... De là l'importance des aires les plus petites.

Le nom même de *pression cohésive,* et l'usage qui en est fait dans les pages suivantes, montre nettement qu'on a substitué à l'idée de l'action exercée par toutes les molécules d'un côté du plan réticulaire sur les molécules *de ce plan,* une idée différente, celle de l'action exercée par toutes les molécules qui sont d'un côté du plan *sur toutes celles* qui sont de l'autre côté, et de la valeur *maximum* qu'elle peut atteindre quand on cherche à les séparer. C'est bien en effet cette valeur maximum qu'il faut dépasser pour que le retour à la stabilité se fasse par augmentation de distance et rupture, au lieu de se faire par rapprochement [1]. Les deux notions ne sont à peu

---

[1] Ce point de vue, d'ailleurs évident, est, sous une forme à peine différente, celui que j'ai développé (*Ann. Ec. Norm.;* 1892.



près équivalentes que si, conformément à l'hypothèse implicite de Bravais de l'homogénéité absolue du cristal, l'action d'une molécule ne s'étend pas sensiblement au delà de la couronne de molécules immédiatement contiguës, et si, par suite, l'action de tout ce qui est d'un côté d'un plan sur tout ce qui est de l'autre côté se réduit à l'action sur la première couche seule.

Mais passons maintenant à la continuité des actions rapportées à l'unité de surface : le raisonnement connu de Physique mathématique auquel il est fait allusion, et en particulier sous la forme adoptée par M. Mallard (t. II, Chap. I), repose essentiellement sur l'idée de la continuité de la matière; l'action d'une molécule se ferait donc sentir à un très grand nombre de molécules (p. 28 en particulier). Ces deux points de vue sont contradictoires.

Si d'ailleurs on y regarde de plus près, on doit reconnaître que la théorie de l'ellipsoïde ne saurait s'appliquer à la pression cohésive. Cette théorie de l'ellipsoïde est plus générale que ne l'indique M. Mallard, qui la fait dériver, d'après Peslin, de l'existence de trois relations linéaires entre une cause et un effet dirigés. Elle est indépendante de cette restriction et dérive exclusivement de la notion *d'état permanent* appliquée au tétraèdre de Cauchy et de Lamé. Lorsqu'un corps est *dans un état permanent*, la somme des actions qui pénètrent dans un volume quelconque et en particulier dans un tétraèdre par toute sa surface est nulle. Mais les pressions cohésives sur les diverses faces ne sont pas les forces qui correspondent à *un même état permanent;* c'est, pour chaque face, la plus grande des forces (normales? ou totales?) que les réactions élastiques puissent produire quand on fait varier la déformation de toutes les manières possibles en grandeur et orientation. Sans nier qu'il y ait là un phénomène qui varie probablement d'une manière continue avec l'orientation de la face, il est certain : 1° que

la théorie de Mallard (t. II, p. 5) ne lui est pas applicable; 2° que la théorie du tétraèdre ne l'est pas davantage, la déformation qui produit la force maximum n'étant pas la même pour les quatre faces du tétraèdre. *La théorie de l'ellipsoïde n'est pas applicable à la pression cohésive.*

25. *Densité des couches superficielles des cristaux.* — De l'existence de faces planes déterminées et de formes simples prédominantes, nous avons déduit que l'action attractive des molécules cristallines s'étend à deux ou trois fois la distance moléculaire moyenne au moins, huit ou dix fois au plus. Il en résulte que les premières couches superficielles sont plus rapprochées que les couches profondes. Comme d'ailleurs les renseignements tirés de la théorie cinétique des gaz conduisent à des distances moléculaires de l'ordre des dix-millièmes de longueur d'onde lumineuse, une augmentation de densité répartie sur une épaisseur totale d'un millième ou même d'un centième de longueur d'onde environ n'est incompatible avec aucun fait connu.

26. *Faces étendues.* — Considérons une face limite du cristal; l'homogénéité est sensiblement conservée dans chaque plan réticulaire parallèle à cette face. Seule la distance de ces plans réticulaires entre eux diffère de la distance moyenne. En effet, tout changement progressif de la maille parallèle à la face limite a pour conséquence une courbure progressive de la surface du plan réticulaire, et seules les faces dont la courbure est négligeable peuvent avoir une étendue notable :

Les faces cristallines peuvent être d'autant plus étendues que l'équilibre des couches superficielles exige une moindre variation d'aire de leur maille.

Pour qu'une molécule de la surface soit en équilibre, il faut que la répulsion des molécules les plus rapprochées soit équilibrée, en grandeur et direction, par les attractions des molécules éloignées. Or les molécules éloignées,

qui sont assez nombreuses, dont les plus actives sont situées à trois ou quatre distances moléculaires, exerceront leur action dans une direction toujours peu différente de la normale à la face plane; il faut donc que *la résultante des actions répulsives des molécules immédiatement voisines situées dans la deuxième couche sur une molécule de la couche superficielle soit à peu près normale,* pour qu'une très faible déformation de la maille et un très faible glissement de la face dans son plan suffise à amener la coïncidence des deux directions. Si en outre nous supposons que les actions répulsives à petite distance s'exercent suivant la droite qui joint les centres de gravité des molécules, nous arrivons à cette règle suffisante, mais non nécessaire :

Les faces cristallines peuvent être étendues lorsque les nœuds d'un plan réticulaire parallèle à la face sont distribués d'une manière à peu près symétrique par rapport à la normale passant par un nœud du plan réticulaire immédiatement contigu.

La compensation approchée des composantes tangentielles des répulsions peut d'ailleurs résulter d'une distribution des molécules immédiatement contiguës dépourvue de symétrie géométrique par rapport à la normale.

27. *Arêtes.* — Pour les mêmes raisons, les actions attractives des molécules éloignées sur une molécule d'une arête sont dirigées à peu près suivant la normale à l'arête et dans le plan bissecteur; il faut donc que les actions répulsives des molécules les plus voisines soient aussi dirigées à peu près normalement à l'arête et dans le plan bissecteur.

En particulier il est suffisant, mais non nécessaire, que *le plan réticulaire conjugué de l'arête lui soit à peu près perpendiculaire et ait une maille à peu près losange.*

La compensation mécanique peut d'ailleurs résulter de distributions plus compliquées.

28. *Sommets.* — De même il faut que la résultante des répulsions soit dirigée à peu près symétriquement par rapport aux arêtes.

De l'ensemble de ces remarques résultent en tous cas les propositions générales suivantes :

Les faces, les arêtes, et les sommets pour lesquels l'équilibre est possible, sont en nombre limité *et très petit;* cela résulte de l'équilibre nécessaire entre des actions attractives un peu éloignées dont la grandeur et la direction varient d'une manière à peu près continue, et des actions répulsives provenant d'un très petit nombre de points très voisins, et variant par conséquent d'une manière discontinue avec la direction de l'arête.

Ces conditions seront d'autant moins faciles à réaliser que la symétrie du système cristallin sera moindre, et que les angles différeront plus d'un droit.

29. *Stabilité.* — Chaque molécule d'une face ou d'une arête doit être ramenée vers sa position d'équilibre, lorsqu'elle s'en écarte. Cette condition appliquée aux forces tangentielles correspond à celle relative au signe de la tension superficielle ou linéaire dans les corps continus.

Il est facile de voir à quelles restrictions elle conduit :

1° Si deux faces sont stables pour les actions normales, elles forment quatre dièdres différents, l'un aigu, l'autre obtus en relief, et les mêmes en creux; la stabilité normale des faces ne permet d'exclure aucun d'eux; la stabilité des arêtes n'en laisse subsister qu'un : en effet, il faut que les forces tangentielles équivalent à des *tensions* tant superficielles que linéaires. Or le long des arêtes de deux dièdres supplémentaires les tensions linéaires sont de signe contraire, puisque par la juxtaposition de ces deux dièdres l'arête disparaît. Donc l'arête ne peut être stable relativement aux actions tangentielles que pour les deux dièdres aigus, l'un creux, l'autre saillant, à l'exclusion des dièdres obtus, — ou inversement.

L'observation courante apprend que pour les cristaux, comme pour le verre (n° 16), c'est le dièdre obtus qui est généralement stable, sauf pour des dièdres peu inférieurs à un droit dans les espèces cristallines de symétrie très faible.

2° La stabilité normale exige que la densité superficielle soit moindre que la densité interne; il est donc vraisemblable que la surface, au lieu d'être rigoureusement plane, est une surface courbe, peu différente d'une surface à courbure moyenne nulle. Mais quelle qu'elle soit, la position des centres de courbure en chaque point est déterminée par rapport à l'intérieur et à l'extérieur du cristal. Si donc nous considérons deux angles dièdres égaux, l'un saillant, l'autre creux, et si nous les emboîtons l'un dans l'autre, ni les surfaces ni les arêtes ne coïncideront exactement; en réalité, elles seront symétriques; mais, en faisant tourner un des dièdres de 180° autour de l'arête, nous obtiendrons la coïncidence rigoureuse de l'arête et de chacune des faces du dièdre creux avec le prolongement de la face correspondante du dièdre saillant; la courbure de l'arête est de même sens par rapport à l'intérieur du cristal pour les deux dièdres. La tension linéaire est la même; la résultante des tensions aux extrémités d'un petit arc est la même, vers l'extérieur, par exemple, si l'arête est concave vers l'extérieur. Or, en passant d'un dièdre creux au dièdre saillant, les faces sont remplacées par leurs prolongements; si donc la résultante des tensions superficielles des faces équilibre la résultante des tensions linéaires de l'arête pour un des dièdres, elle s'y ajoute au contraire pour l'autre.

Donc un seul des deux est stable, l'observation courante montre que c'est presque toujours le dièdre saillant.

Ainsi, des quatre dièdres également possibles dans la théorie réticulaire de l'homogénéité parfaite des cristaux, il n'en subsiste qu'un seul stable, conformément à l'observation, si l'on tient compte de l'extension des

attractions moléculaires jusqu'à huit ou dix fois la distance neutre (distance minimum de deux molécules cristallines), *et des courbures qui en résultent dans les faces :*

Règle. — *Les arêtes de tous les dièdres saillants sont nécessairement concaves vers l'extérieur.*

30. *Influence du dissolvant sur le développement des faces.* — Les faces sont d'autant plus étendues qu'elles sont moins courbées dans l'état naturel et que, par conséquent, leur tension superficielle (d'ailleurs variable suivant l'azimut dans le plan même de la face) est plus petite.

Toute face dont la tension superficielle serait négative est impossible. Le développement des faces dans un dissolvant dépend essentiellement de la tension superficielle du cristal au contact du dissolvant. L'élévation de température abaisse ordinairement la tension superficielle ; elle favorisera donc la production de gros cristaux; mais il pourra arriver qu'au delà d'une certaine température la tension superficielle de certaines faces, qu'on obtenait très étendues, devienne négative; elles sont dès lors instables, et disparaîtront complètement pour une élévation de quelques degrés de température. Auparavant elles se seront, en général, déformées. A basse température, la tension superficielle étant grande, l'influence de l'azimut sur sa valeur pourra être faible, et le développement de la face se fera à peu près également en tous sens ; la face restera petite. *A température plus élevée*, la différence de tension superficielle dans les divers azimuts d'une même face deviendra importante, la face s'étendra beaucoup dans la direction de la moindre tension; *le cristal aura une tendance à cristalliser en longues aiguilles si la variation est de même ordre pour toutes les faces*

d'une zone, ou en tablettes plates si la tension superficielle est à peu près isotrope pour une des faces.

L'influence bien connue des impuretés, des matières mucilagineuses, des sels étrangers, sur la beauté des cristaux est de même genre; elle provient essentiellement d'une diminution de la tension superficielle au contact du dissolvant et du cristal.

Toute face très allongée indique que, dans les conditions de formation du cristal, la tension superficielle parallèle à la longueur était très petite, la tension perpendiculaire à la longueur beaucoup plus grande.

Il peut même arriver que la différence soit assez grande pour amener la destruction du cristal sorti de son eau-mère, si les longues faces ne peuvent subsister au dehors qu'avec une courbure notable.

En résumé, les propriétés générales des cristaux montrent, à mon avis, que les molécules cristallines n'exercent plus d'action sensible au delà de huit ou dix distances moléculaires, mais que cette action reste sensible au moins jusqu'à quatre ou cinq distances moléculaires; que les faces ont des tensions superficielles sensibles, variables avec la direction, et que les arêtes ont des tensions linéaires notables.

Je renvoie à un autre Mémoire l'application des formules de la Section II à la recherche des déformations produites dans un solide par le voisinage d'une arête liquide, et les questions relatives à l'angle de raccordement des liquides et des solides.

Mai 1895.



TABLE DES MATIÈRES,

TOME VI (7e SÉRIE).

Pages.

Sur la Thermochimie des alcools; par M. Berthelot..... 5

Sur la Thermochimie des aldéhydes et congénères; par M. Berthelot.......... 59

Sur la variation qu'éprouvent, avec la température, les biréfringences du quartz, de la barytine et du disthène; par MM. Mallard et Le Chatelier.......... 90

Contribution à l'étude des dérivés amyliques actifs; par Mlle Ida Welt.......... 115

Sur la Thermochimie des acides organiques; par M. Berthelot.......... 145

Recherches sur la Thermochimie des composés organiques azotés; par M. Berthelot.......... 232

Étude du bore amorphe; par M. Henri Moissan.......... 296

Nouvelle méthode de détermination du rapport $\frac{C}{c}$ pour l'air et d'autres gaz; par M. G. Maneuvrier.......... 321

Sur une nouvelle méthode cyanimétrique et sur les applications qui en dérivent; par M. G. Denigès.......... 377

Sur le dosage du bore; par M. Henri Moissan.......... 428

Études quantitatives sur l'action chimique de la lumière pour la décomposition mutuelle de l'acide oxalique et du chlorure ferrique; par M. G. Lemoine.................. 433

Tensions superficielles et formes cristallines. Domaine d'action moléculaire; par M. M. Brillouin.............. 540

Errata.. 320

Table des matières du Tome VI de la 7e série............ 575

FIN DE LA TABLE DES MATIÈRES DU TOME SIXIÈME
DE LA 7e SÉRIE.

Le Gérant : Gauthier-Villars.

21562 Paris. — Imprimerie Gauthier-Villars et fils, quai des Grands-Augustins, 55.

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE,

PAR

MM. BERTHELOT, FRIEDEL, MASCART.

SEPTIÈME SÉRIE.

DÉCEMBRE 1895. — T. VI.

PARIS,
G. MASSON, ÉDITEUR,
LIBRAIRE DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE,
Boulevard Saint-Germain, 120.

IMPRIMERIE GAUTHIER-VILLARS ET FILS,
Quai des Grands-Augustins, 55

1895

Ce Recueil paraît chaque mois.

Les **ANNALES DE CHIMIE ET DE PHYSIQUE** formeront désormais des Séries décennales.

Il sera fait, pour chaque Série, une *Table analytique* spéciale.

La *septième Série* a commencé avec l'année 1894.

Rien n'est d'ailleurs modifié aux conditions de la publication.

CONDITIONS DE LA SOUSCRIPTION.

Les **Annales de Chimie et de Physique** paraissent *le premier* de chaque mois avec planches gravées sur cuivre et figures intercalées dans le texte.

Elles forment chaque année 3 volumes in-8°.

L'abonnement ne se fait que pour l'année entière.

Paris	30 fr.
France et Algérie	34
Union postale	36
Autres pays ne faisant pas partie de l'Union postale, selon les tarifs.	

PRIX DES COLLECTIONS.

1re Série (1789-1815), 2e Série (1816-1840) (*rares*). L'Éditeur en possède quelques exemplaires pour lesquels il traite de gré à gré.

3e Série (1841-1863) *avec les Tables*	400 fr.
4e Série (1864-1873) *avec la Table*	308
5e Série (1874-1883) *avec la Table*	310
6e Série (1884-1893) (*Table en préparation*)	300

AVIS IMPORTANT.

Par suite d'un accord intervenu entre la **Commission des Annales de Chimie** et son Éditeur, M. G. Masson met à la disposition des Savants, des Bibliothèques et autres Établissements publics, quelques exemplaires de la QUATRIÈME et de la CINQUIÈME SÉRIE prises ensemble au prix de **quatre cents francs**, Tables comprises (au lieu de 618, achetées séparément).

« IL N'EST VENDU SÉPARÉMENT AUCUN VOLUME OU ANNÉE DES SÉRIES ANTÉRIEURES A LA SIXIÈME. » La sixième série continue à être vendue par années séparées, au prix de 30 francs par année.

Prix des Tables vendues séparément :

3e Série, 2 volumes	15 fr
4e Série, 1 volume	8
5e Série, 1 volume	10

La Table de la sixième Série est en préparation.

TABLE DES MATIÈRES.

DÉCEMBRE 1895.

Pages.

Études quantitatives sur l'action chimique de la lumière pour la décomposition mutuelle de l'acide oxalique et du chlorure ferrique; par M. G. Lemoine 433

Tensions superficielles et formes cristallines. Domaine d'action moléculaire; par M. M. Brillouin 540

Table des matières du Tome VI de la 7e série 575

Paris. — Imprimerie GAUTHIER-VILLARS ET FILS, quai des Grands-Augustins